

ВВЕДЕНИЕ

Человечество использует полимеры и конструкционные материалы на их основе с незапамятных времён, но только в XX веке сложились основные понятия о полимерном состоянии вещества, были разработаны методы получения и химических превращений полимеров, создана теоретическая база для объяснения их необычных физических свойств. Поэтому академик Н.Н.Семёнов (один из немногих отечественных химиков – лауреатов Нобелевской премии) справедливо отметил в 1958 году, что если XIX век был веком пара и электричества, то XX век становится веком атомной энергетики и полимерных материалов.

В течение всего XX века производство и применение полимеров неуклонно и быстро увеличивалось. В 2000ом году мировое потребление пластмасс составило 124 млн т, эластомеров – около 18 млн т. И если считать не в единицах массы, а в единицах объёма, суммарное производство полимеров превзошло таковое для чёрных металлов.

В зависимости от деформационно-прочностных свойств при обычных условиях полимеры подразделяют на три группы: анизотропные твёрдые (волокнообразующие, волокна), изотропные твёрдые, обычно называемые пластическими массами (или пластиками) и высокоэластические (или эластомеры). Достаточно показательной характеристикой деформационных свойств конструкционных материалов является модуль упругости E , входящий в уравнение Гука ($\sigma = E \cdot \epsilon$, где σ – напряжение; ϵ – деформация). Чем выше значение модуля упругости, тем более жёстким, менее деформируемым является материал. Из полимеров самыми высокомодульными являются волокна (попробуйте растянуть нить), самыми низкомодульными – эластомеры (всем известно, как тянется резина), пластики занимают промежуточное положение.

По происхождению полимеры тоже можно разделить на три вида: природные (или натуральные), образующиеся в растениях или животных организмах в ходе сложных биохимических процессов; искусственные, получаемые на основе природных полимеров в результате различных химических превращений; синтетические, образующиеся из низкомолекулярных соединений при реакциях полимеризации или поликонденсации. В настоящее время синтез полимеров можно рассматривать как одну из областей нефтехимического синтеза, поскольку большинство низкомолекулярных исходных веществ (мономеров) получают на основе нефтяного сырья.

В табл. 1 показано происхождение различных типов полимеров; чем большим количеством знаков "плюс" отмечен полимер, тем больше доля этого вида в общем производстве.

Таблица 1

Классификация полимеров по происхождению

Тип полимера	Натуральные	Искусственные	Синтетические
Волокна	+	++	+++
Пластики	–	+	+++++
Эластомеры	+	–	++

Как видно из приведённых данных, природных пластмасс нет, а искусственные есть; это чаще всего производные целлюлозы, которая в наиболее чистом виде встречается в природе в виде волокон (например, хлопчатника) и именно их используют как исходное сырьё при получении искусственных пластиков. Но всё-таки наибольший объём производства пластмасс приходится на синтетические продукты. Натуральный каучук (НК) давно и широко применяют для получения резиновых изделий, однако различные его производные – искусственные каучуки – пока выпускают в очень незначительных количествах. Значительно большее значение имеют синтетические каучуки (СК), и

в мировом потреблении эластомеров соотношение НК:СК уже долгое время составляет около 1:2.

Натуральный каучук образуется во многих растениях, называемых каучуконосами (или каучукогенами), но во всех случаях полимер имеет одинаковую химическую природу. Каучук в растениях образуется в виде водной коллоидной дисперсии (латекс или млечный сок). Из большого числа каучукогенов промышленное значение имеет только бразильская гевея – дерево, родиной которого является тропическая зона Южной Америки. Из надрезов на стволе дерева стекает латекс, который собирают, очищают, стабилизируют и используют или в виде латекса, или для получения товарного каучука.

Естественно, что коренное население этого региона издавна знало о натуральном каучуке и даже немного его использовало. Для европейцев открытие НК связано с экспедициями Х.Колумба (1493–1495 гг.), однако в то время материал не вызвал интереса и его долгое время считали просто экзотической диковиной. Прошло 2,5 века, пока о каучуке не заговорили снова, уже на другом уровне. Участник научной экспедиции Французской Академии наук Ш.Кондамин в 1740 г. подробно описал получение и свойства каучука. Это уже был другой век, и новый необычный материал заинтересовал многих учёных. Вскоре была установлена способность каучука растворяться в некоторых жидкостях, что послужило основой его первого практического использования.

В начале XIX века предпринимаются первые попытки получения на основе НК непромокаемых тканей и обуви. В 1823 г. Г.Макинтош организовал в Глазго производство плащей, и хотя они имели много недостатков, но свою главную функцию выполняли. Практическое применение материала потребовало решения многих задач, что дало мощный толчок исследовательским работам. В 1826 г англичанин Т.Гэнкок открыл, что при интенсивной механической обработке каучук становится мно-

го мягче, пластичнее (поэтому явление получило название пластикация). Появилась возможность смешивать пластицированный каучук с различными порошкообразными материалами, и главным итогом многочисленных эмпирических работ стало открытие явления вулканизации (И.Гудьир, 1839 г. США, хотя приоритет Гудьира оспаривали, и дело даже рассматривали в суде). При вулканизации (нагревании смеси каучука с серой) материал утрачивает пластичность, становится более прочным, его деформации оказываются обратимыми, и такой материал в настоящее время мы называем резиной (кстати, в английском языке слово *rubber* – означает и каучук, и резину).

В результате к середине XIX века сложилась технология переработки каучука, которую сейчас называют традиционной. Она состоит в пластикации (для СК эта операция, как правило, не нужна), смешении каучука с различными ингредиентами, придании смеси необходимой формы (формование) и закреплении этой формы при вулканизации.

Вторая половина XIX века характеризуется быстрым развитием техники, резина становится необходимым конструкционным материалом, и спрос на каучук резко возрастает. Начинается каучуковый бум, который по количеству вовлечённых людей и капиталов намного превзошёл золотую лихорадку в Калифорнии, алмазную лихорадку в Южной Африке и другие всплески человеческой активности. Будучи монополистом в производстве каучука, Бразилия принимает жестокие законы для предотвращения распространения гевеи в другие страны. Но всё-таки в 1876 г. англичане сумели вывезти из страны около 30 тыс. семян этого дерева, которые дали начало плантациям в странах Юго-Восточной Азии (Малайзия, Таиланд, Индонезия и др.). Конечно, выращивание гевеи на плантациях оказалось намного эффективнее, чем сбор латекса из дикорастущих в джунглях деревьев, поэтому плантационный каучук быстро завоевал

рынок, и в настоящее время Бразилия производит лишь около 1 % потребляемого натурального каучука.

Естественно, что НК привлекал внимание крупнейших учёных-химиков XIX века, и их работы первоначально имели аналитический характер. В результате этих исследований было установлено, что каучук является углеводородом, отвечающим формуле C_5H_8 . Из каучука был выделен такой углеводород, имеющий две двойных связи $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$, который называли фарадеином (в честь Фарадея), но впоследствии за ним закрепилось название изопрен. Разработка А.М.Бутлеровым теории строения органических соединений сыграла исключительно важную роль в дальнейшем развитии представлений о каучуке, но в то время было ещё не ясно, как молекулы изопрена соединяются, образуя каучук, да и самого понятия "полимеры" тогда ещё не существовало. Это уже позже было установлено, что НК представляет собой полиизопрен, почти все звенья которого имеют 1,4-*цис*-конфигурацию.

В начале XX века работы в области синтеза каучука приняли (по выражению И.И.Остромысленского) характер эпидемии. В 1910 г. на основе собственных исследований и работ других химиков С.В.Лебедев сделал чрезвычайно важное обобщение: каучукоподобный продукт может быть получен не только из изопрена (2-метилбутадиена-1,3), но и из других углеводородов с сопряжёнными двойными связями – бутадиена-1,3, 2,3-диметил-бутадиена-1,3 и др. Это открыло перед учёными новые пути, не проложенные природой. Действительно, когда в годы первой мировой войны Германия была вынуждена организовать производство синтетического каучука, в качестве мономера был использован диметилбутадиен (было выпущено 2350 т этого продукта, но по окончании войны, когда страна получила выход на мировой рынок НК, производство было закрыто). В 30-е годы крупнотоннажное производство СК было начато в СССР, и в качестве мономера был использован бутадиен. Не-

много позже в Германии (1938 г.) и США (1943 г.) были организованы производства синтетических каучуков путём сополимеризации бутадиена со стиролом. Синтетический изопреновый каучук, близкий по строению к натуральному, появился только в 50-е годы XX века.

Во второй половине XX века промышленное производство синтетических каучуков появилось практически во всех развитых странах, даже таких, где возможно возделывание гевеи (Бразилия, Индия, Китай). Это прежде всего связано с разнообразием свойств СК, но НК остаётся вполне конкурентоспособным; более того на его основе начинают получать искусственные каучуки со специфическими свойствами, присущими некоторым СК.

Понятия о полимерном состоянии вещества сложились в первой трети XX века. В 1910 г. С.Пикльс выдвинул гипотезу, что молекулы натурального каучука представляют собой длинные цепи изопреновых звеньев. Позднее эти представления были детально обоснованы К.Штаудингером, и в 20-е годы появились термины "полимерная цепь", "макромолекула". В следующем десятилетии усилиями в основном немецких и американских учёных разрабатываются фундаментальные теории строения полимерных цепей, их гибкости, структуры сетчатых полимеров и др. Становится ясно, что полимеры – это отдельный тип химических соединений, обладающих специфическим комплексом свойств, во многих случаях невозможных в веществах с низкой молекулярной массой.

Совокупность различных областей науки, в которых объектами исследований являются полимеры, можно назвать наукой о полимерах ("полимерологией", хотя этот термин не получил распространения). Среди многочисленных направлений изучения полимеров (даже философия!), наиболее важными можно считать три: химию полимеров, физикохимию и физику полимеров.

Химия полимеров. Эта область науки исследует реакции синтеза полимеров из низкомолекулярных веществ (реакции полимеризации и поликонденсации), а также различные химические реакции, которые могут протекать в полимерах как химических соединениях. Главной проблемой химии полимеров является управляемый синтез, т.е. возможность получения полимеров с заранее заданными химическим строением, молекулярно-массовыми характеристиками и, следовательно, определённым комплексом свойств.

Физикохимия полимеров, изучающая свойства прежде всего индивидуальных макромолекул – их размеры, форму, гибкость, различного рода взаимодействия и т.д. Чаще всего исследуют разбавленные растворы полимеров, поэтому для производства такие работы интереса не представляют. Но именно эти исследования привели к созданию основополагающих теорий и современных представлений о природе полимерного состояния вещества. Кроме того, к физикохимии можно отнести исследования поверхностных явлений в дисперсных системах. И если учесть, что фактически все резины содержат наполнитель, это направление представляет наибольший практический интерес.

Физика полимеров изучает полимеры как материалы, и, в свою очередь, развивается в нескольких направлениях. Весьма важными и интересными являются исследования физической структуры полимеров, во многом определяющей свойства этих материалов в различных условиях. Наибольший прикладной интерес представляет механика полимеров, исследующая поведение полимерных материалов при переработке и эксплуатации. Важнейшей задачей физики полимеров является установление количественных зависимостей свойств полимерных материалов от их химического строения, физической структуры, состава композиции и т.д., что позволяет прогнозировать их поведение

и выбирать необходимые характеристики полимера для конкретных условий его использования.

В любой области науки о полимерах приходится иметь дело с множествами (в математическом смысле). Это и многократные акты присоединения при полимеризации, и огромное число звеньев, соединённых в полимерную цепь, и масса макромолекул в составе полимерного тела. Поэтому почти во всех случаях получаемые характеристики являются величинами усреднёнными, а при выводе количественных зависимостей используются законы статистической математики.

1. ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Полимерами, или высокомолекулярными соединениями называют вещества, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся звеньев. Вследствие очень больших значений молекулярных масс (до нескольких миллионов) и значительного превышения длины над поперечными размерами молекулы высокомолекулярных соединений называют макромолекулами или полимерными цепями. В общем виде такую молекулу можно представить как $\sim\sim M-M-M \sim\sim$. Здесь и далее волнистой линией обозначена полимерная цепь неопределённой длины, построенная из звеньев M . Более информативным является изображение макромолекулы в виде $(-M-)_n$, где n показывает число повторяющихся звеньев и называется степенью полимеризации (независимо от того, каким методом был получен полимер). Полимеры, построенные из одинаковых звеньев, но различающиеся степенью полимеризации n , называют полимергомологами (например, полиэтилены, полиизопрены и т.п.).

В ряду полимергомологов свойства веществ существенно зависят от величины n . При низких значениях n вещества представляют собой индивидуальные низкомолекулярные соедине-

ния (например, этан, бутан, гексан и т.д.), и их свойства меняются пропорционально молекулярной массе. С увеличением значений n пропорциональность нарушается, вещество уже становится смесью соединений с различными длинами цепей, однако, поскольку такие полимеры обладают ещё невысокой молекулярной массой, их обычно называют олигомерами (*олигос* – в переводе с греческого означает немного, несколько). При ещё более высоких значениях n свойства веществ почти не зависят от молекулярной массы, и их следовало бы называть высокополимерами. Однако в дальнейшем высокомолекулярные полимергомологи мы будем называть просто полимерами, а сравнительно низкомолекулярные – олигомерами.

Из олигомеров наибольший практический интерес представляют соединения с концевыми функциональными группами, поскольку на их основе можно получать высококачественные конструкционные материалы по оригинальной технологии (отверждение олигомеров).

1.1 Типы макромолекул и возможности изомерии

Очень большое число полимеров состоит из линейных макромолекул (линейные полимеры). Конечно, в пространстве полимерная цепь может принимать очень изогнутые формы, и линейность означает только то, что цепь имеет два конца. Если концов более чем два – полимерная цепь является разветвлённой, но всё равно остаётся отдельной макромолекулой. Линейные и разветвлённые полимеры довольно близки по свойствам, во всяком случае они способны растворяться в определённых растворителях, при нагревании становятся текучими, что свидетельствует об отсутствии между макромолекулами химических связей. Отдельную группу составляют полимеры сетчатого строения (полимерные сетки), в которых большая часть макро-

молекул связана химически, вследствие чего полимер не может растворяться или плавиться. Такие полимеры иногда называют или структурированными, или пространственно-сшитыми, или трёхмерными.

Если макромолекулы состоят из звеньев только одного типа, полимер называют гомополимером (например, полистирол, поливинилхлорид и т.п.). Однако часто в состав цепи входят два типа звеньев, реже – три, ещё реже – более трёх. В таких случаях полимер является сополимером, и в зависимости от характера чередования звеньев сополимеры бывают 4 типов: статистические, чередующиеся, блочные и привитые.

В статистических сополимерах чередование звеньев происходит случайно, без какой-либо закономерности; например, для полимерной цепи, состоящей из двух типов звеньев, можно написать: $\sim\sim M_1-M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2-M_2-M_2 \sim\sim$. Если звенья различного типа регулярно чередуются, сополимер называют чередующимся: $\sim\sim M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2 \sim\sim$. В блоксополимерах отдельные участки макромолекул (блоки) состоят из звеньев одного типа: $(\sim\sim M_1-M_1 \sim\sim)-(\sim\sim M_2-M_2 \sim\sim)$; размеры и количество блоков могут быть различными. Привитые сополимеры всегда состоят из разветвлённых макромолекул, при этом основная цепь построена из звеньев одного типа, а ответвления – из звеньев другого типа.

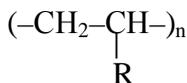
Полимеры, основная цепь которых содержит только атомы углерода, называют карбоцепными (такими являются большинство крупнотоннажных полимеров, в том числе и каучуков). Если в основной цепи, кроме углерода, присутствуют ещё атомы кислорода, азота или серы, полимеры называют гетероцепными. Некоторые полимеры, такие как полиэфиры, могут быть карбоцепными (например, полиметилметакрилат) или гетероцепными (например, полиэтиленадипинат) в зависимости от то-

го, находится сложноэфирная группа в боковом заместителе или в основной цепи. Полимеры, содержащие любые другие элементы, называют элементсодержащими. Так, кремнийсодержащим полимером является силоксановый каучук СКТ – полидиметилсилоксан.

Порядок соединения атомов в макромолекуле любого полимера подчиняется всем законам органической химии (длина связей, валентные углы и т.п.). Ниже рассмотрены особенности химического строения только карбоцепных полимеров, как наиболее распространённых.

В полимерных цепях простейшего полимера полиэтилена $(-CH_2-CH_2-)_n$ звено симметрично, поэтому никакая изомерия невозможна, и отдельные марки полиэтиленов различаются по молекулярно-массовым характеристикам, разветвлённости, наличию звеньев иного строения и т.п.

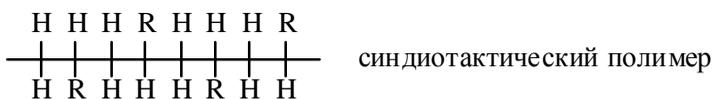
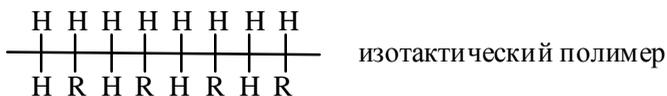
При наличии в молекуле мономера одного заместителя звено несимметрично, и часть звена без заместителя называют "головой", а содержащую заместитель – "хвостом".



Поэтому можно ожидать различных вариантов присоединения – "голова к голове", "голова к хвосту" и "хвост к хвосту", однако в большинстве случаев соединение звеньев идёт по типу "голова к хвосту".

При таком строении полимерная цепь довольно регулярна, но не в отношении пространственного расположения заместителей. Атомы углерода, содержащие заместители, являются асимметричными, и, следовательно, в звеньях возможна стереоизомерия. В зависимости от расположения заместителей звенья могут иметь левовращающую (l-) или правовращающую (d-) формы. Если все звенья цепи имеют одинаковую простран-

ственную форму (l- или d-), полимер называют изотактическим. Звенья разной пространственной конфигурации могут регулярно чередоваться, и такой полимер называют синдиотактическим. Изотактический и синдиотактический полимеры являются стереорегулярными.



Кроме того, возможно беспорядочное чередование звеньев, в таком случае полимер не является стереорегулярным, и его называют атактическим. По сравнению с атактическими стереорегулярные полимеры обладают значительно более высокими механическими свойствами, поэтому их синтез является важной практической задачей химии полимеров.

При наличии в молекуле мономера двух двойных связей возможности изомерии расширяются. Рассмотрим эти возможности на примере полимеров бутадиена – простейшего диенового мономера. Полимеризация этого мономера может протекать с участием одной двойной связи (1-2 или 3-4, в данном случае это равноценно, так как молекула мономера симметрична):

так как двойные связи 1-2 и 3-4 неравноценны и образующиеся звенья типа 1,2- или 3,4- не одинаковы. Поэтому возможны ещё два типа стереорегулярных полиизопренов – 3,4-изотактический и 3,4-синдиотактический.

Натуральный каучук представляет собой полиизопрен, более 90% звеньев которого имеют форму 1,4-*цис*, поэтому его можно отнести к стереорегулярным полимерам. Как каучук общего назначения НК пока остаётся наилучшим, поэтому при синтезе каучуков на основе диеновых мономеров стремятся также получить как можно больше звеньев такого типа.

1.2 Молекулярно-массовые характеристики полимеров

Все полимеры являются веществами полидисперсными, т.е. состоят из макромолекул с различными степенями полимеризации (различной длиной цепи). Поэтому определённая любым экспериментальным методом молекулярная масса полимера всегда представляет собой усреднённую величину. Эта характеристика полимера является важной, часто используемой, но недостаточной, так как ничего не говорит о том, какие макромолекулы и в каком количестве содержатся в полимере. Более полную информацию о полимере даёт функция молекулярно-массового распределения (ММР), зная которую, можно рассчитать и среднюю молекулярную массу полимера.

Допустим, что в навеске полимера массой G содержится N_i макромолекул с молекулярной массой M_i . Численная доля этих макромолекул $n_i = N_i / \sum N_i$, а их масса $G_i = M_i \cdot N_i$. Возможны несколько способов усреднения молекулярной массы полимеров. В простейшем случае усреднение ведут по числу молекул каждого типа, и при этом получают среднечисленную молекулярную массу M_n :

$$M_n = \Sigma(M_i \cdot N_i) / \Sigma N_i = \Sigma(M_i \cdot n_i) . \quad (1)$$

При усреднении по массе макромолекул каждого типа получают среднемассовую молекулярную массу M_w :

$$M_w = \Sigma(M_i \cdot G_i) / \Sigma G_i = \Sigma(M_i^2 \cdot N_i) / \Sigma(M_i \cdot N_i) = \Sigma(M_i^2 \cdot n_i) / \Sigma(M_i \cdot n_i) . \quad (2)$$

Существует так называемая z-средняя молекулярная масса M_z :

$$M_z = \Sigma(M_i^3 \cdot n_i) / \Sigma(M_i^2 \cdot n_i) . \quad (3)$$

При определении молекулярной массы по вязкости раствора полимера получают средневязкостную величину M_η .

Вследствие полидисперсности полимеров величины различных средних молекулярных масс оказываются неодинаковыми, и обычно имеет место следующее их соотношение:

$$M_n < M_\eta < M_w < M_z . \quad (4)$$

При этом чем сильнее различаются макромолекулы по величине (чем более полидисперсен полимер), тем больше различие между этими средними молекулярными массами. В этой связи отношение M_w / M_n называют коэффициентом полидисперсности. Для монодисперсного вещества, когда все молекулы имеют одинаковую молекулярную массу, этот коэффициент равен единице, но такие полимеры пока не известны. Если при получении полимера все реакции протекают по закону случая, распределение называют наиболее вероятным и $M_w / M_n = 2$.

Для определения функции молекулярно-массового распределения полимер разделяют на фракции. Фракционирование основано на ухудшении растворимости полимеров с повышением молекулярной массы, поэтому удаётся выделить ряд фракций с различными средними молекулярными массами. Конечно, фракции не являются монодисперсными, но их полидисперсность существенно меньше, чем у исходного полимера. На основании данных фракционирования сначала строят интегральную кривую ММР (рис. 1).

При построении кривой от нуля откладывают только долю 1-й фракции, а все остальные доли – от предыдущей цифры ($\sum n_i = 1$).

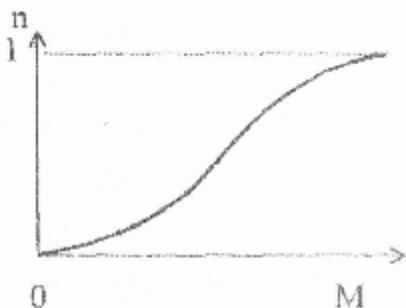


Рис. 1. Типичная интегральная кривая ММР: n – интегральная доля фракции; M – её средняя молекулярная масса

Более наглядно результаты фракционирования выглядят на дифференциальной кривой молекулярно-массового распределения, для построения которой интегральную кривую дифференцируют любым методом (рис.2). При этом по оси абсцисс также откладывают молекулярную массу фракций, а по оси ординат – производную dn/dM .

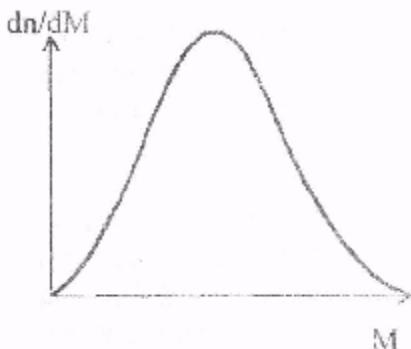


Рис. 2. Типичная дифференциальная кривая молекулярно-массового распределения полимера

По форме дифференциальной кривой ММР легко судить о ширине распределения и его характере, а также о том, полимерные цепи какой молекулярной массы преобладают в исследуемом полимере. Больше всего в нём макромолекул с молекулярной массой, соответствующей максимуму на кривой ММР.

Величина dM представляет собой приращение молекулярной массы макромолекулы при увеличении её длины на одно звено (равна молекулярной массе мономера), а dn – интегральную долю таких макромолекул. Если dn/dM обозначить как какую-то функцию $\rho(M)$, то $dn = \rho(M)dM$.

С помощью этих обозначений формулы (1) – (3) можно преобразовать, заменяя суммы на интегралы, а величины M_i – на M и n_i – на $dn = \rho(M)dM$:

$$M_n = \int M \cdot \rho(M)dM , \quad (5)$$

$$M_w = \int M^2 \cdot \rho(M)dM / \int M \cdot \rho(M)dM , \quad (6)$$

$$M_z = \int M^3 \cdot \rho(M)dM / \int M^2 \cdot \rho(M)dM . \quad (7)$$

Как видно, все эти формулы имеют одинаковый вид, поэтому их можно представить одной обобщённой формулой

$$M_q = \int M^q \cdot \rho(M)dM / \int M^{(q-1)} \cdot \rho(M)dM . \quad (8)$$

При $q = 1$ получаем формулу (5), т.е. рассчитываем среднечисленную молекулярную массу, при $q = 2$ – формулу (6) для расчёта среднемассовой молекулярной массы, при $q = 3$ – формулу (7) для расчёта z -средней молекулярной массы. В принципе, можно рассчитать и средневязкостную молекулярную массу, при этом q должно иметь дробное значение в интервале $1 \div 2$, но эту величину нужно подбирать экспериментально.

Таким образом, функция ММР является наиболее полной молекулярно-массовой характеристикой полимера, показывающей его полидисперсность и позволяющей рассчитать его среднюю молекулярную массу (любую).

Всё сказанное относится к любым растворимым полимерам, и для линейных полимеров этих молекулярно-массовых характеристик достаточно. Для разветвлённых полимеров или олигомеров с концевыми функциональными группами необходимы дополнительные характеристики.

Разветвлённые полимеры. Среди различных видов разветвлённости полимеров чаще других встречается так называемая длинноцепочечная, когда ответвлений сравнительно немного, но они по величине сравнимы с длиной главной цепи. Именно такая разветвлённость часто встречается в синтетических каучуках и оказывает существенное влияние на их поведение при переработке. Поэтому её необходимо количественно оценивать.

Звенья, в которых происходит разветвление макромолекул, называют узлами ветвления, и для них важной характеристикой является функциональность f , показывающая, сколько цепей исходит из данного узла. Величина f зависит от причин, приводящих к разветвлению цепи, и обычно $f = 3$ (или 4). Число узлов ветвления в макромолекуле обозначают n_b , однако эта величина не очень показательна, так как не учитывает молекулярную массу цепи, содержащей это количество узлов ветвления. Удобнее использовать относительную величину – плотность разветвления $\rho = n_b / n$ (n – общее число звеньев в цепи).

Для оценки величины ρ сравнивают характеристические вязкости $[\eta]$ растворов линейного и разветвлённого полимеров, имеющих одинаковую молекулярную массу. Вследствие большей протяжённости линейной цепи она занимает в растворе немного больший гидродинамический объём, поэтому $[\eta]^l > [\eta]^p$ (индекс l – означает линейный полимер, p – разветвлённый). Размеры макромолекул в разбавленных растворах пропорцио-

нальны произведению $([\eta] \cdot M_n)^{2/3}$, что позволяет по значениям $[\eta]^n$ и $[\eta]^p$ рассчитать фактор разветвлённости g , равный отношению размеров разветвлённой и линейной полимерных цепей:

$$g = ([\eta]^p \cdot M_n^p)^{2/3} / ([\eta]^n \cdot M_n^n)^{2/3} = ([\eta]^p / [\eta]^n)^{2/3}. \quad (9)$$

Плотность разветвления ρ является функцией фактора разветвлённости g , причём зависимости $\rho = \Phi(g)$ неодинаковы для узлов ветвления с различной функциональностью f .

Для разветвлённых полимеров ρ и f являются важными дополнительными молекулярными характеристиками.

Олигомеры с концевыми функциональными группами

Такие олигомеры могут состоять из молекул, имеющих различное количество функциональных групп (от безфункциональных до полифункциональных). Поэтому одной из дополнительных характеристик такого олигомера является средне-численная функциональность f_n . Её довольно легко вычислить, если любым количественным методом анализа определить в олигомере содержание функциональных групп (C_ϕ , % мас.). По данным анализа рассчитывают эквивалентную молекулярную массу (т.е. на сколько единиц молекулярной массы полимерной цепи приходится одна функциональная группа):

$$M_3 = 100 \cdot M_\phi / C_\phi, \quad (10)$$

где M_ϕ – молекулярная масса функциональной группы.

Среднечисленная функциональность:

$$f_n = M_n / M_3 \quad (11)$$

Однако знания среднечисленной функциональности олигомера недостаточно для оценки его качества. Необходимой характеристикой является распределение по типам функциональности (РТФ), для определения которой используют довольно сложную процедуру, включающую отверждение олигомера и исследование получаемого сетчатого полимера. В результате

находят относительное содержание в олигомере (долю) молекул с различным количеством функциональных групп.

Данные по РТФ иногда совмещают с результатами определения молекулярно-массового распределения олигомера, при этом строят кривые ММР для молекул различной функциональности.

Сетчатые полимеры. В процессах синтеза полимеров, как правило, полимеры сетчатого строения не получают, так как их невозможно растворить или расплавить и поэтому нельзя перерабатывать обычными приёмами, характерными для технологии переработки полимеров. Сетчатую структуру обычно создают на заключительных стадиях получения изделий из полимеров. Главными способами синтеза сетчатых полимеров являются реакции в высокомолекулярных линейных полимерах (применительно к эластомерам их называют вулканизацией) и отверждение олигомеров по концевым функциональным группам.

В идеальном сетчатом полимере все полимерные цепи связаны друг с другом химическими связями, отсутствуют свободные концы цепей и межмолекулярные связи распределены равномерно. В реальных полимерах всегда имеются какие-то дефекты структуры, и схематически строение такого полимера представлено на рис. 3.

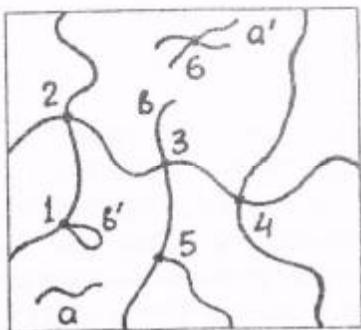


Рис. 3. Строение реального сетчатого полимера: а, а' – макромолекулы золь-фракции; b, b'– дефекты строения гель-фракции (b – свободный конец, b' – петля); 1–6 – узлы сетки

При получении сетчатого полимера всегда часть макромолекул не принимает участия в реакции и сохраняет способность переходить в раствор (золь-фракция). Это могут быть отдельные полимерные цепи (а) или группы связанных между собой, но не присоединённых к общей структуре цепей (а').

Связанные между собой полимерные цепи составляют гель-фракцию. Звенья, в которых образовались межмолекулярные химические связи, называют узлами сетки, а участки макромолекул между двумя соседними узлами (или между узлом и границей образца) – цепями сетки. В сетчатом полимере утрачивает физический смысл понятие макромолекулы, так как все цепи химически связаны, и основной молекулярно-массовой характеристикой такого материала является средняя молекулярная масса цепи сетки (M_c).

Для многих целей, например для расчётов кинетических зависимостей, удобнее пользоваться плотностью цепей сетки ν , так как эта величина имеет размерность обычной концентрации (например, моль/л). Величины ν и M_c связаны соотношением: $\nu = \rho / M_c$ (ρ – плотность материала).

Для частного случая вулканизации каучуков иногда применяют так называемый коэффициент сшивания γ : $\gamma = M_n / M_c$ (M_n – среднечисленная молекулярная масса каучука). Эта величина показывает, сколько узлов сетки образуется в среднем в каждой макромолекуле исходного каучука.

В составе гель-фракции внешнюю механическую нагрузку воспринимают только те цепи, концы которых либо входят в узлы, либо доходят до границы образца; такие цепи называют активными (или цепями бесконечной длины). Цепи, имеющие в массе материала свободные концы, нагрузку не воспринимают, и их называют пассивными. К пассивному материалу относят также циклические структуры (петли).

В этой связи функциональностью узлов сетки f называют число только активных цепей, выходящих из данного узла. Например, узлы 2 и 4 на рис. 3 являются тетрафункциональными, узлы 2 и 5 – трифункциональными, а звенья 1 и 6 вообще являются не узлами сетки, а узлами ветвления.

С повышением плотности цепей сетки снижается содержание золь-фракции в полимере; на этом основан один из методов экспериментального определения строения сетчатого полимера (так называемый золь-гель-анализ). Плотность цепей сетки полимера оценивают также по степени его набухания в растворителях, механическим свойствам (равновесный модуль) и др.

Величина M_c тоже является усреднённой, т.е. цепи сетки неодинаковы по длине и имеют своё молекулярно-массовое распределение. Однако, поскольку наилучшими свойствами обладают полимеры с равномерным распределением межмолекулярных связей, одной из важнейших задач химии полимеров является синтез регулярных сеток. При вулканизации каучуков этого достичь трудно, поскольку реакция может протекать практически в любом звене полимерной цепи, и распределение узлов оказывается случайным. Несколько проще задача решается при отверждении олигомеров, когда каждая молекула олигомера в результате реакции превращается в цепь сетки. Поэтому ММР цепей сетки определяется молекулярно-массовым распределением исходного олигомера.

Определённый интерес представляют так называемые взаимопроникающие сетки. Они формируются, если в смеси двух полимеров провести реакции структурирования (т.е. образования межмолекулярных химических связей) по отдельности для каждого из полимеров. В результате получают две взаимно переплетённые сетчатые структуры, химически друг с другом не связанные, но которые невозможно разделить.

2 ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

2.1 Общие вопросы процессов полимеризации

Полимеризация является основным способом получения полимеров из низкомолекулярных веществ (мономеров). Образование макромолекул при полимеризации происходит путём последовательного присоединения большого числа молекул мономера к активному центру. Поэтому в качестве мономеров выступают вещества, способные к реакциям присоединения.

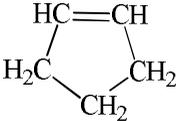
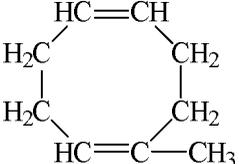
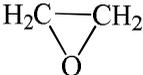
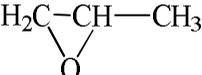
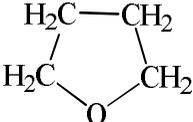
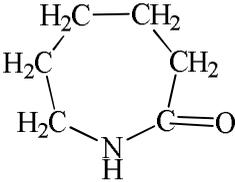
Наибольшую группу мономеров составляют ненасыщенные соединения, содержащие двойные связи C=C. Простейшим мономером такого типа является этилен, поэтому все мономеры, имеющие одну двойную связь, часто называют этиленовыми. Хорошо полимеризуются мономеры с двумя связями C=C (диеновые), и наибольшее практическое значение имеют диены с сопряжёнными двойными связями (простейший представитель этого ряда мономеров – бутадиев-1,3). Наиболее важные для производства синтетических каучуков мономеры с двойными связями представлены ниже:

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ этилен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ винилхлорид
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ пропилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{бутадиев-1,3 (дивинил)} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ изобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2-метилбутадиев-1,3 (изопрен)

$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	винилбензол (стирол)	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1-метилбутадиен-1,3 (пиперилен)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	изопропенилбензол (α -метилстирол)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	2-хлорбутадиен-1,3 (хлоропрен)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	нитрил акриловой кислоты (акрилонитрил)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	метакриловая кислота

Способны полимеризоваться соединения, содержащие тройные связи $\text{C}\equiv\text{C}$ (ацетиленовые мономеры, называемые так по простейшему представителю таких углеводородов), однако широкого применения такие мономеры не нашли. Возможна полимеризация по двойной связи $\text{C}=\text{O}$ (карбонильные мономеры), и из соединений такого типа достаточно хорошо полимеризуется только формальдегид $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$.

Довольно большую группу мономеров составляют циклические соединения, полимеризация которых осуществляется с размыканием цикла. Это могут быть карбоциклические, гетероциклические или элементсодержащие соединения. Некоторые, наиболее распространённые и интересные для синтеза каучуков циклические мономеры представлены ниже:

 <p>циклопентен</p>	 <p>Сополимер бутадиена и изопрена</p>
 <p>этиленоксид</p>	 <p>пропиленоксид</p>
 <p>тетрагидрофуран</p>	 <p>ε-капролактам</p>

Образование каждой макромолекулы протекает в три этапа. На первом этапе в результате каких-либо реакций образуются активные центры (инициирование полимеризации, характеризующееся константой скорости K_1). Простейшей такой реакцией является распад ковалентной связи между любыми двумя атомами (например, в молекуле А:К). Если при этом электронная пара связи разделяется между образующимися частицами (гомолитический распад), они оказываются электрически нейтральными, но содержат атомы, имеющие по одному неспаренному электрону. Такие активные центры называют свободными радикалами:

$$\text{А:К} \longrightarrow \text{А}^\bullet + \text{К}^\bullet \quad (\text{свободные радикалы}).$$

Если при распаде связи пара электронов остаётся у какого-то одного атома (гетеролитический распад), образующиеся активные центры оказываются электрически заряженными (ионы), но неспаренных электронов не содержат:



В зависимости от природы активного центра реакции полимеризации могут быть свободно-радикальными (или просто радикальными) и ионными (катионными или анионными).

Второй этап – рост цепи – является цепной реакцией с константой скорости K_2 , и именно при этой реакции образуется макромолекула. Независимо от природы активного центра (обозначенного звёздочкой) рост цепи можно представить так:



При этом можно говорить о росте материальной цепи (т.е. самой макромолекулы) и развитии кинетической цепи (последовательных реакций активного центра).

На третьем этапе происходит остановка роста полимерной молекулы. Если при этом активные центры исчезают, т.е. прекращается рост макромолекулы и прерывается кинетическая цепь, реакцию называют обрывом цепи. Константу скорости реакции обрыва цепи обозначают K_3 . Кроме того, возможен перенос активного центра на какую-либо другую частицу (константа скорости этой реакции K_4). При этом происходит обрыв материальной цепи, т.е. прекращается рост данной макромолекулы, но кинетическая цепь сохраняется (если активный центр способен присоединять молекулу мономера). Поэтому полимеризация продолжается с той же скоростью, но существенно снижается молекулярная масса образующегося полимера.

Соотношение констант скоростей K_1 , K_2 , K_3 и K_4 определяет суммарную скорость процесса и молекулярно-массовые характеристики получаемого полимера.

Реакция роста цепи, в принципе, обратима, т.е.:



Возможность протекания реакции в том или ином направлении определяется изменениями свободной энергии Гиббса G :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (12)$$

При $\Delta G < 0$ реакция протекает в сторону образования полимера, при $\Delta G > 0$ полимеризация невозможна, и происходит деполимеризация существующих макромолекул, при $\Delta G = 0$ в системе устанавливается равновесие между прямой и обратной реакциями.

Как видно из уравнения (12), величина ΔG зависит от изменений энтальпии и энтропии. При полимеризации по связям $C=C$ (наиболее распространённый случай) ΔS всегда меньше нуля, что объясняется снижением возможностей движения и увеличением упорядоченности в расположении при превращении молекулы мономера в звено полимерной цепи. Величины ΔS близки для различных мономеров и обычно находятся в пределах $-105 \div -125$ Дж/(моль·К).

Следовательно, для выполнения условия $\Delta G < 0$, необходимого для полимеризации, величина ΔH должна быть существенно меньше нуля, так чтобы абсолютное значение ΔH было больше абсолютного значения произведения $T \cdot \Delta S$. Поскольку ΔH – это тепловой эффект реакции с обратным знаком ($-Q_p$), можно заключить, что при полимеризации по связи $C=C$ возможны только экзотермические реакции.

При присоединении молекулы такого мономера к растущей цепи разрушается одна двойная связь и образуются две одинарные, поэтому величину теплового эффекта реакции роста

цепи легко рассчитать по энергиям этих связей. Если взять усреднённые значения $E_{C=C}$ и E_{C-C} , получим:

$$Q_p = 2 E_{C-C} - E_{C=C} \approx 95 \text{ кДж/моль.}$$

Реально эта величина оказывается несколько меньше, и чем больше число заместителей в молекуле мономера или их размеры, тем ниже тепловой эффект полимеризации:

Мономер	Q_p , кДж/моль
Этилен	93,6
Пропилен	86,8
Изобутилен	72,3

Очевидно, это связано с тем, что часть энергии расходуется на преодоление пространственных затруднений при росте цепи.

При $\Delta G = 0$ в системе устанавливается равновесие, и на основе уравнения (12) можно рассчитать предельную температуру полимеризации, при которой это условие выполняется:

$$T_{пр} = \Delta H / \Delta S. \quad (13)$$

Следовательно, чем ниже Q_p (и соответственно абсолютная величина ΔH), тем при более низкой температуре с примерно равными скоростями начинают протекать реакции роста цепи и её деструкции и тем ниже термическая стабильность этого полимера.

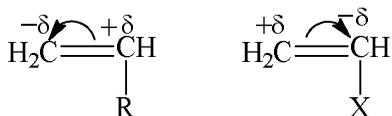
При полимеризации циклов энтропия, наоборот, увеличивается ($\Delta S > 0$), так как жёсткая структура цикла сильно ограничивает подвижность составляющих его атомов, и при превращении цикла в линейное звено значительно возрастают возможности вращения. Поэтому при полимеризации циклов, в принципе, возможны атермические и даже эндотермические процессы, однако полимеризация и этих мономеров обычно протекает с выделением тепла. Это связано с сильным искажением валентных углов в циклической структуре, что делает такие молекулы весьма напряжёнными. И чем выше напряжённость цикла $E_{ц}$, тем больше тепловой эффект при его полимеризации:

Мономер	E_c , кДж/моль	Q_p , кДж/моль
Этиленоксид	118	105
Тетрагидрофуран	28	21

2.2 Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация применима только к мономерам, содержащим двойные связи $C=C$. При этом простейший мономер – этилен малоактивен, для его полимеризации необходимы высокие температура и давление, и получаемый в этих условиях полимер называют полиэтиленом высокого давления. Низкая активность этилена связана с симметрией его молекулы, вследствие чего двойная связь устойчива.

Введение в молекулу мономера любого заместителя приводит к поляризации двойной связи и повышению активности мономера. При электроположительных заместителях (чаще всего углеводородный радикал R) происходит смещение электронов π -связи в сторону головы молекулы, а при электроотрицательных (например, атом галогена – X) – в сторону хвоста:



При наличии двух и более заместителей играют роль их полярность, расположение и размеры. Например, несимметричный 1,1-дихлорэтилен $CCl_2=CH_2$ (винилиденхлорид) полимеризуется быстрее винилхлорида вследствие большей поляризации двойной связи, тогда как симметричный 1,2-дихлорэтилен $ClCH=CHCl$ вообще не способен полимеризоваться. Также не

полимеризуются трихлор- и тетрахлорэтилены, но здесь уже причиной их неактивности являются пространственные затруднения (тетрафторэтилен способен полимеризоваться, так как размеры атома фтора существенно меньше, чем хлора).

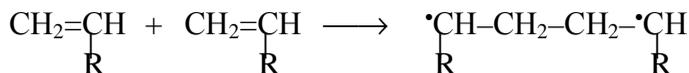
Мономеры с сопряжёнными двойными связями полимеризуются довольно хорошо, при этом наличие заместителя у второго углеродного атома обычно делает мономер более активным, поэтому в ряду бутадиен → изопрен → хлоропрен скорость полимеризации заметно возрастает.

Инициирование полимеризации

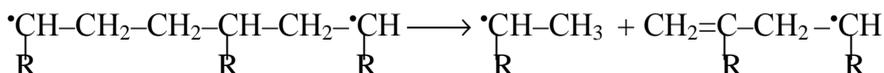
Для образования свободных радикалов необходим гомолитический распад связи в молекуле любого вещества, присутствующего в системе. Такой распад происходит под действием различных внешних энергетических воздействий.

Если при этом не вводят специальные вещества (инициаторы), то инициирование часто называют физическим, хотя в его основе, конечно, лежат химические реакции. Среди этих видов инициирования, называемых по природе внешнего источника энергии, основными являются термическое, фотохимическое и радиационное.

Термическое инициирование. При повышении температуры повышается кинетическая энергия молекул, и при их столкновении становится возможным распад связей:

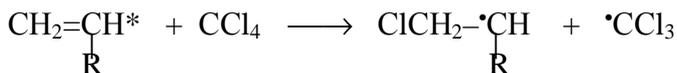


Такой бифункциональный активный центр существует недолго и после присоединения одной или двух молекул мономера распадается на два монаорадикала:

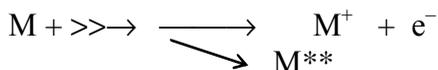


цирования (число свободных радикалов, образовавшихся на один квант поглощённой энергии) редко превышает 0,1.

Эффективность фотохимического инициирования существенно возрастает в присутствии галогенсодержащих растворителей (например, CCl_4) вследствие снижения вероятности дезактивации возбуждённых молекул:



Радиационное инициирование. Полимеризацию можно инициировать различными ионизирующими излучениями высокой энергии (γ -лучи, рентгеновское и т.п.). При действии такого излучения ($\gg \rightarrow$) на мономер (М) возможны два первичных процесса: ионизация с отщеплением электрона и сильное возбуждение молекулы:



Образовавшийся электрон может присоединиться к другой молекуле мономера, превратив её в анион:



Сильно возбуждённая молекула мономера при столкновениях с другими молекулами может постепенно растерять свою избыточную энергию (дезактивация) или в результате описанных выше реакций образовать два свободных радикала.

Как видно из приведённых схем, при радиационном инициировании могут образоваться активные центры различной природы: свободные радикалы, катионы и анионы. Поэтому, в принципе, может протекать любой вид полимеризации, и это зависит от типа мономера, природы растворителя, температуры и пр. Однако в большинстве случаев полимеризация протекает

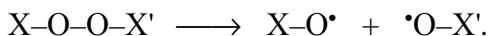
по радикальному механизму, и по своим закономерностям она очень близка к фотохимической.

Кроме рассмотренных вариантов, образование свободных радикалов возможно при действии на мономер интенсивных механических нагрузок, электрического и магнитного полей и других факторов, способных вызвать гомолитический распад связи.

Достоинством инициирования только физическими воздействиями является чистота получаемых полимеров, так как, кроме мономера, никаких других продуктов в системе нет, и практически весь мономер превращается в полимер. Поэтому такие методы полимеризации изредка используют для получения сверхчистых полимеров.

Для получения крупнотоннажных полимеров используют исключительно химическое инициирование, при этом в систему вводят специальные вещества (инициаторы), распадающиеся на свободные радикалы легче, чем мономер. Обычно гомолитический распад связей в молекулах инициатора происходит при нагревании. Поэтому для каждого инициатора характерна так называемая температура распада, т.е. температура, при которой скорость образования свободных радикалов оказывается достаточной для успешного проведения полимеризации.

Наиболее распространённую группу инициаторов составляют пероксиды – соединения, имеющие ковалентную связь O–O. Распад всех пероксидов происходит однотипно, именно по этой связи, при этом свободные радикалы имеют неспаренный электрон на атоме кислорода:

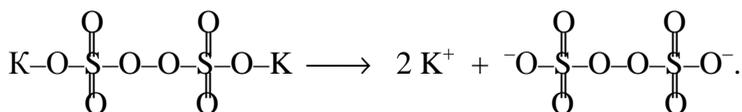


Простейшим представителем инициаторов такого типа является пероксид водорода (HO–OH), который достаточно активно иницирует полимеризацию, но слишком нестабилен при

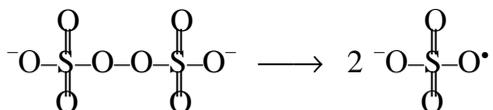
хранении, быстро разлагается, и поэтому для практических целей его применяют редко.

Из неорганических пероксидов чаще всего используют соли надсерной кислоты (персульфаты), из которых наиболее доступен персульфат калия ($K_2S_2O_8$). Такие инициаторы в органических веществах нерастворимы, поэтому их применение возможно только при эмульсионной полимеризации, весьма распространённой в промышленности синтетического каучука.

При растворении персульфата в водной фазе прежде всего происходит его диссоциация (как любой неорганической соли), и образуется анион, содержащий пероксидную группу:

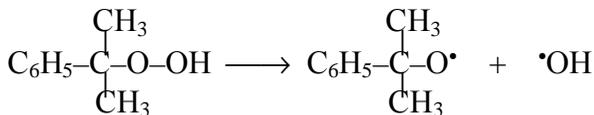


Этот анион при нагревании распадается как любой другой пероксид, т.е. по связи кислород–кислород, с образованием весьма активных свободных радикалов:



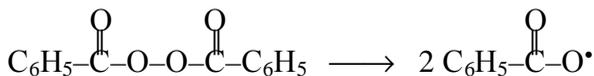
Персульфат калия успешно применяют в производстве синтетических каучуков при температурах $48\div 50^\circ C$ (горячая эмульсионная полимеризация).

Из органических гидропероксидов общего вида $RO-OH$ наиболее доступным продуктом является гидропероксид изопропилбензола (ГПИПБ), распадающийся по обычной схеме:



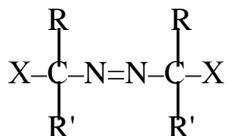
Однако слишком высокая температура распада ($130\div 140^\circ\text{C}$) не позволяет использовать ГППИБ как индивидуальный инициатор для промышленных процессов полимеризации.

Пероксиды общего вида $\text{RO}-\text{OR}$ (например, пероксид диизопропилбензола) при нагревании тоже распадаются на свободные радикалы, но для этого нужны ещё более высокие температуры, поэтому их используют не как инициаторы полимеризации, а для вулканизации каучуков. Для инициирования полимеризации применимы диацилпероксиды, в которых R – остаток какой-либо карбоновой кислоты. Самым распространённым представителем инициаторов такого типа является пероксид бензоила:



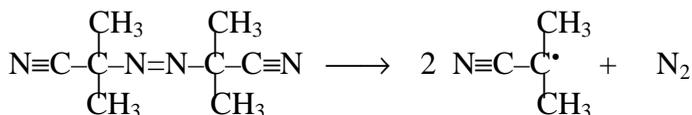
Пероксид бензоила достаточно активно распадается при температурах $70\div 80^\circ\text{C}$, и его часто применяют при полимеризации в массе мономера или в растворе (в производстве пластмасс).

Другую большую группу инициаторов радикальной полимеризации составляют азо- и диазосоединения, содержащие группу $-\text{N}=\text{N}-$. Активные азосоединения можно изобразить общей формулой:



где R и R' – обычно простые углеводородные радикалы, например CH_3 ; X – электроотрицательный заместитель

Из этой группы инициаторов чаще всего применяют динитрил азо-бис-изомасляной кислоты – соединение, в котором R и R' – метильные группы, а X – нитрильная группа $\text{C}\equiv\text{N}$. Распад инициатора происходит по схеме, общей для всех азосоединений:



Инициатор работает при температурах $60\div 70^\circ\text{C}$, но тоже только в органических средах, поэтому его иногда используют при получении некоторых пластмасс. Интересно, что получаемые на таких инициаторах полимеры на концах макромолекул содержат функциональные группы X .

Таким образом, из рассмотренных инициаторов только три обладают довольно низкими температурами распада и нашли промышленное применение, причём в производстве СК применяют только один – персульфат калия.

Экспериментально установлено, что с понижением температуры полимеризации улучшается качество синтетических каучуков, получаемых в эмульсии по радикальному механизму. Поэтому уже много лет назад были разработаны окислительно-восстановительные системы инициирования, позволяющие проводить полимеризацию при температурах около 5°C .

В таких системах используют как минимум два реагента – окислитель и восстановитель, в результате реакции между которыми образуются свободные радикалы. Все системы подразделяют на три типа.

Системы 1-го типа, в которых при окислительно-восстановительной реакции образуется один свободный радикал. В качестве окислителя обычно используют гидропероксид,

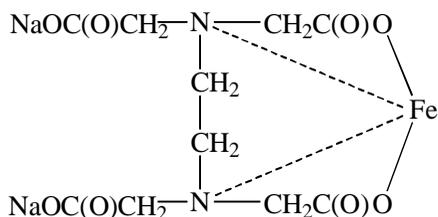
а в качестве восстановителя – ионы металлов переменной валентности в низшей степени окисления. При этом протекает реакция



Хотя рост каждой макромолекулы длится несколько секунд, для достижения высоких степеней превращения мономера в полимер требуется несколько часов, и применяемая система инициирования должна обеспечить образование свободных радикалов в течение всего этого времени.

Из гидропероксидов часто используют самый доступный и уже упомянутый выше гидропероксид изопропилбензола (ГПИПБ), хотя существуют и могут быть использованы другие, более активные гидропероксиды, например изопропилциклогексилбензола.

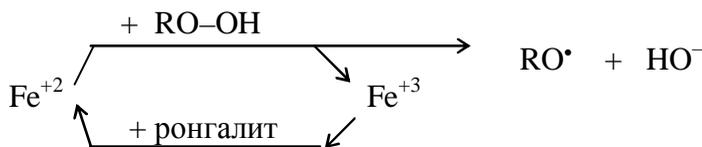
Из большого числа металлов переменной валентности практически оказалось пригодным только железо (Fe^{+2}), вводимое в водную фазу в виде сульфата FeSO_4 , поскольку другие ионы более активны и вызывают слишком быстрый распад гидропероксида. Однако даже при использовании Fe^{+2} его концентрация должна быть достаточно низкой, и для этого применяют широко распространённый в аналитической химии комплексообразователь Трилон Б (динатриевая соль этилендиаминтетра-уксусной кислоты).



Ион Fe^{+2} в этом комплексе дополнительно связан координационными связями с атомами азота, что сильно ограничи-

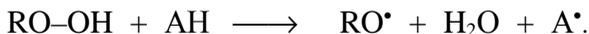
вает возможности его диссоциации, и концентрация Fe^{+2} оказывается невысокой и постоянной в течение длительного времени.

Кроме того, чтобы уменьшить количество железа, попадающего в каучук при выделении его из латекса, применяют дополнительный восстановитель – ронгалит – продукт взаимодействия формальдегида с сульфитом натрия, имеющий формулу $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{S}(\text{O})-\text{O}-\text{Na}$. Под действием ронгалита Fe^{+3} превращается снова в Fe^{+2} , и таким образом один ион железа может многократно участвовать в реакции образования свободных радикалов. По железу эта система является обратимой:

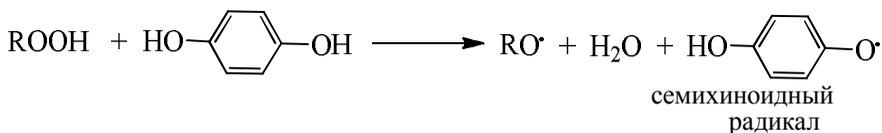


Такая окислительно-восстановительная система сейчас является практически единственной, применяемой во всём мире для холодной ($+5^\circ\text{C}$) эмульсионной полимеризации при синтезе каучуков.

Системы 2-го типа, в которых при окислительно-восстановительной реакции образуется два свободных радикала. В таких системах окислителем является также гидропероксид (например, ГПИПБ), а в качестве восстановителя применяют органические соединения, чаще всего содержащие подвижный атом водорода (АН):



Для роста цепей достаточно активных радикалов RO^\bullet , поэтому второй образующийся радикал (A^\bullet) может быть и неактивен, более того, чем пассивнее радикал A^\bullet , тем легче протекает эта реакция. Примером инициатора этого типа является разрабатанная в СССР система на основе ГПИПБ и гидрохинона:

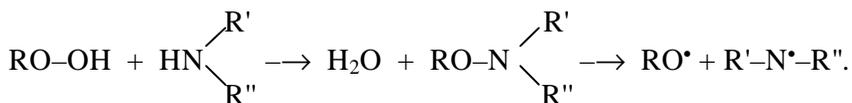


Семихиноидный радикал неактивен, но может окисляться дальше с образованием нового радикала RO^\bullet и хинона:



Семихиноидный радикал не способен взаимодействовать с молекулами мономера, но может присоединяться к растущим полимерным цепям, прекращая их рост; так же может действовать и хинон, поэтому в их присутствии полимеризация невозможна. Для снятия этого нежелательного эффекта в иницирующую систему вводят дополнительный восстановитель – сульфит натрия Na_2SO_3 , который восстанавливает хинон до семихиноидного радикала, а его – до гидрохинона. Такой способ иницирования одно время применялся в отечественной промышленности СК, но после разработки систем 1-го типа был быстро заменён ими.

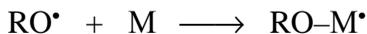
Системы 3-го типа. При окислительно-восстановительной реакции образуются не свободные радикалы, а очень нестойкие соединения, быстро распадающиеся на радикалы. Примером такой реакции является взаимодействие гидропероксидов со вторичными аминами:



Системы такого типа отличаются от предыдущих возможностью использования их в неводных системах, однако пока они не представляют практического интереса.

Реакции роста цепи

Радикал, образовавшийся на стадии инициирования (например, RO^\bullet), только один раз участвует в реакции с мономером, и на этом его роль исчерпывается:



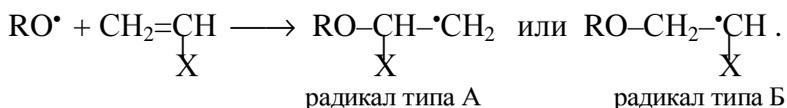
Далее реакция роста цепи протекает только как присоединение мономера к такой растущей цепи:



Следовательно, на скорость реакции роста должны влиять активности мономера и образовавшегося из него радикала. Выше отмечалось, что этилен – мономер малоактивный, но образовавшийся из него радикал $\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2^\bullet$ очень активен, так как облако неспаренного электрона сконцентрировано (локализовано) на одном углеродном атоме. При наличии в молекуле мономера одного заместителя его активность повышается, но образующийся из него радикал $\sim\text{CH}_2-\text{CH}^\bullet\text{X}$ оказывается менее активным из-за делокализации электронного облака на заместитель. Ещё более активные мономеры с двумя заместителями дают ещё менее активные радикалы $\sim\text{CH}_2-\text{C}^\bullet\text{X}_2$ вследствие ещё более сильной делокализации электронного облака.

Таким образом, чем активнее мономер, тем пассивнее образующийся из него радикал. Поэтому скорости реакций роста цепи для разных мономеров отличаются между собой весьма незначительно. Обычно рост цепи длится всего несколько секунд, и за это время к растущей цепи успевает присоединиться до 50 тыс. звеньев.

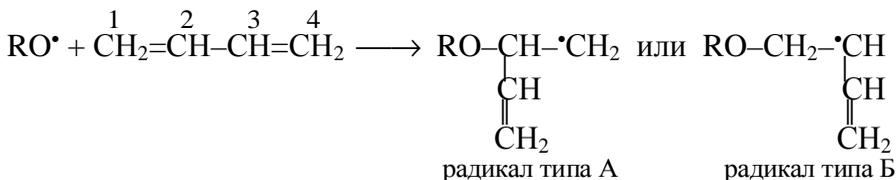
При полимеризации мономера с несимметричной молекулой (например, с одним заместителем) могут образоваться радикалы различного строения, в зависимости от того, каким концом молекула присоединяется к активному центру:



Радикал типа А должен обладать более высокой реакционной способностью, так как облако неспаренного электрона у него локализовано. Радикал типа Б, в котором имеет место делокализация электронного облака, более стабилен.

Из общих принципов термодинамики известно, что, если при реакции может образоваться несколько продуктов, процесс идёт преимущественно в направлении получения наиболее стабильных соединений. В этой связи из двух возможных направлений реакции роста следует считать наиболее вероятным образование радикалов типа Б. Следовательно, в полимерной цепи звенья соединены преимущественно по типу "голова к хвосту", однако никакого стереорегулирования при этом не происходит, и при радикальной полимеризации полимеры оказываются атактическими.

При полимеризации диенового мономера (например, 1,3-бутадиена) в реакции с активным центром первоначально принимает участие одна двойная связь (1-2 или 3-4, в случае бутадиена это безразлично), при этом присоединение также может происходить по двум вариантам:



Так же, как в предыдущем случае, радикал типа А намного менее стабилен вследствие локализации электронного облака на углеродном атоме без заместителей, и поэтому его образование маловероятно.

В радикале типа Б неспаренный электрон свободного радикала находится в сопряжении с π -электронами двойной связи, в результате чего образуется единое облако из трёх электронов. Поэтому более правильно такую структуру представить формулой:



, где положение неспаренного электрона не определено. В этой связи структуру радикала Б можно рассматривать как вполне определённую, в которой обобщённое электронное облако сдвинуто в сторону 2-го углеродного атома. При сдвиге электронного облака в сторону 4-го атома углерода получим структуру Б':



Естественно, что присоединение следующей молекулы мономера происходит к активному центру в какой-то определённой форме (Б или Б'). Очевидно, что при присоединении молекулы мономера к радикалу в форме Б он превращается в звено в положении 1,2-, а при присоединении к радикалу в форме Б' – в звено в положении 1,4- (*цис*- или *транс*-).

Получаемые полимеры содержат все типы звеньев (1,2-, 1,4-*цис* и 1,4-*транс*) и поэтому тоже являются нерегулярными. Обычно содержание звеньев типа 1,2- составляет 17÷20 %, а

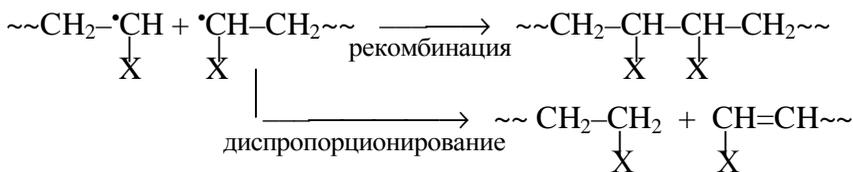
среди звеньев типа 1,4- преобладает *транс*-конфигурация (неоптимальное для каучуков строение).

При полимеризации диенов более сложного строения (например, изопрена или хлоропрена) набор возможных звеньев увеличивается, так как появляются звенья в положении 3,4-.

Реакции остановки роста цепи

Остановка роста цепи может происходить в результате исчезновения активных центров (обрыв цепи) или переноса свободного радикала на какую-либо другую частицу (перенос или передача цепи).

Основными реакциями обрыва цепи являются рекомбинация и диспропорционирование, протекающие при взаимодействии двух растущих макрорадикалов:



Обе реакции бимолекулярны, и столкновение двух растущих цепей приводит к их дезактивации, поэтому при радикальной полимеризации в принципе невозможно создать высокую концентрацию свободных радикалов.

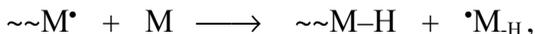
Реакции рекомбинации характеризуется очень низкими энергиями активации (0÷4 кДж/моль), а реакции диспропорционирования – более высокими (13÷18 кДж/моль), поэтому при малой активности растущих макрорадикалов преимущественно протекает рекомбинация. Кроме того, скорости этих реакций неодинаково меняются с изменениями температуры процесса. При повышении температуры реакции диспропорциони-

рования ускоряются значительно сильнее, чем реакции рекомбинации, вследствие чего меняется вклад этих реакций в обрыв цепей. Если обозначить долю реакций диспропорционирования буквой λ , то для полимеризации метилметакрилата установлены следующие значения этого показателя при различных температурах полимеризации:

Температура, °С	30	50	80
λ	0,3	0,4	0,55

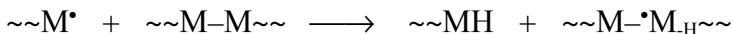
Перенос активного центра, в принципе, может происходить на любую молекулу, присутствующую в реакционной массе. В любой системе имеются молекулы ещё незаполимеризовавшегося мономера и уже образовавшиеся макромолекулы полимера. Поэтому реакции передачи цепи на эти частицы являются универсальными.

Передача цепи на мономер происходит по схеме



где M_H – молекула мономера, от которой гомолитически отщепился атом водорода. Легко видеть, что в этой реакции участвуют те же реагенты, что и в реакциях роста цепи. Поэтому, если реакция передачи цепи на мономер протекает достаточно легко, высокомолекулярный полимер получить не удаётся. Наоборот, если при полимеризации образуется высокомолекулярный полимер, значит реакция переноса цепи на мономер не играет существенной роли.

При передаче цепи на макромолекулу полимера атом водорода может отщепиться от любого звена полимерной цепи:



Образовавшийся в составе одного из звеньев свободный радикал даёт начало росту новой цепи, что приводит к разветвлению макромолекулы. Естественно, что с повышением степени пре-

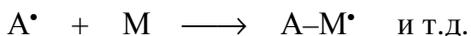
вращения мономера в полимер возрастает концентрация макромолекул в реакционной массе, и передача цепи на полимер становится всё более вероятной. Поэтому чем выше степень превращения, тем более разветвлённым получается полимер. Если это нежелательно, полимеризацию нужно остановить, не доводя степень превращения до высоких значений (в производстве СК это обычно 65÷70%).

Кроме того, передача цепи может происходить на молекулу любого другого вещества (растворителя, специальной добавки и т.п.). В общем виде реакцию можно записать так:



Следует отметить, что от молекулы переносчика цепи может отщепляться не только атом водорода, но и другие достаточно подвижные атомы (например, галогены) или даже группы атомов. В любом случае при реакции образуется новый свободный радикал A^{\bullet} , и дальнейший ход процесса зависит от активности этого радикала.

Если радикал A^{\bullet} достаточно активен и способен присоединять молекулу мономера, образуется новая полимерная цепь:



Вследствие этого скорость процесса не меняется, но снижается молекулярная масса образующегося полимера. Вещества такого действия называют регуляторами молекулярной массы и часто применяют при синтезе каучуков. Одним из наиболее эффективных промышленных регуляторов молекулярной массы является *трет.*-додецилмеркаптан ($C_{12}H_{25}SH$), так как образовавшийся при передаче цепи свободный радикал $C_{12}H_{25}S^{\bullet}$ весьма активен. Понятно, что чем выше дозировка регулятора, тем ниже молекулярная масса получаемого каучука.

Если же радикал A^{\bullet} недостаточно активен и не способен присоединять молекулу мономера, он будет вступать только в

реакции рекомбинации с растущими полимерными цепями, прекращая их рост:



Поэтому такие вещества являются ингибиторами радикальных реакций, и в их присутствии процесс полимеризации постепенно затухает (или не начинается, если ингибитор введён в начале процесса). Часто в начале процесса полимеризации наблюдается индукционный период, связанный с присутствием в мономере или других применяемых реагентах каких-то примесей, обладающих свойствами ингибитора. Иногда в качестве такого ингибитора может выступать кислород воздуха, попадающий в реакционную систему и окисляющий свободные радикалы, превращая их в неактивные соединения.

Однако ингибиторы иногда специально вводят для предотвращения преждевременной полимеризации (например, при переработке или хранении мономеров). Понятно, что перед проведением полимеризации с целью получения полимера ингибитор из мономера нужно удалить. В качестве ингибиторов наибольшее распространение получили различные замещённые фенолы или ароматические вторичные амины

Вторым практически важным вариантом применения ингибиторов является их введение в реакционную массу при достижении необходимой степени превращения мономера в полимер. При этом полимеризация прекращается, и ингибитор такого действия часто называют стоппером. Эффективными стопперами, используемыми в производстве СК, являются диэтилгидроксил-амин, диметилдитиокарбамат натрия и др.

2.3 Общие особенности ионной полимеризации

При ионной полимеризации активные центры несут электрический заряд. Ионная полимеризация является более универ-

сальной, так как на ионных активных центрах могут полимеризоваться практически все известные мономеры.

Ионные процессы полимеризации имеют ряд принципиальных отличий от радикальных. Основные из них следующие:

- катализатор участвует в процессе не только на стадии инициирования, но и сильно влияет на реакции роста и остановки роста цепей;
- большое влияние на скорость полимеризации и микроструктуру полимера оказывает природа среды (растворителя);
- остановка роста цепей чаще всего происходит не как обрыв, а путём передачи цепи;
- характеризуются низкими энергиями активации, что в ряде случаев позволяет проводить полимеризацию при довольно низких температурах.

Активные центры при ионной полимеризации несут электрический заряд, но так как система в целом нейтральна, в ней обязательно присутствуют в том же количестве ионы противоположного заряда (противоионы). Между основным ионом (активным центром) и противоионом устанавливается взаимодействие, характер которого зависит от природы ионов и полярности растворителя.

В неполярных средах эти взаимодействия наиболее интенсивны, и между ионом и противоионом может возникать химическая связь, чаще всего координационная, но в ряде случаев – ковалентная, правда, сильно поляризованная. В слабополярных средах происходит некоторая сольватация ионов, химическая связь между ними уже становится невозможной, но вследствие электростатического взаимодействия ионы всё время находятся рядом (ионная пара). В более полярных средах сольватация сильнее, молекулы растворителя проникают между ионами, но электростатическое взаимодействие всё ещё удерживает ионы в контакте (сольватно-разделённая ионная пара). В наиболее полярных средах связь между ионами полностью утрачивается, и они существуют в растворе в виде свободных ио-

нов. Схема таких активных центров на примере анионной полимеризации представлена ниже:



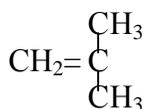
Между различными формами активных центров всегда возможны обратимые переходы, поэтому очень редко в системе существуют только одни какие-то формы. Как видно из схемы, с повышением полярности среды снижается влияние противоиона на активный центр, при этом возрастает скорость процесса, но уменьшается возможность образования полимеров регулярного строения. Для иллюстрации влияния формы существования активных центров на скорость полимеризации ниже приведены значения констант скорости реакции роста цепи при полимеризации стирола:

Тип полимеризации	Форма активного центра	Температура, °C	K_2 , л/(моль·с)
Радикальная (для сравнения)		20	35
Анионная	Ионные пары	25	80
То же	Свободные ионы	25	$65 \cdot 10^3$
Катионная	Ионные пары	25	17
То же	Свободные ионы	15	$35 \cdot 10^5$

Хорошо видно, насколько быстрее идёт полимеризация на активных центрах в форме свободных ионов, особенно при катионных процессах. По этой причине в ряде случаев суммарная энергия активации процесса может быть отрицательной, так как с понижением температуры полярность жидкостей возрастает, и увеличивается содержание свободных ионов.

2.4 Катионная полимеризация

При катионной полимеризации мономеров, содержащих связь С=C, активным центром является карбокатион R_3C^+ , который обладает очень высокой реакционной способностью, так как имеет одну вакантную электронную орбиту. Наиболее активными являются мономеры, имеющие электроположительные заместители, особенно два, расположенные несимметрично, например изобутилен:



Наиболее распространённые мономеры по активности можно расположить в ряд: изобутилен > α -метилстирол > стирол > изопрен.

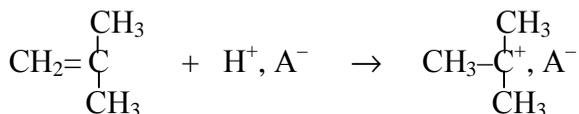
Кроме таких мономеров по катионному механизму хорошо полимеризуются различные гетероциклы, такие как оксиды, ϵ -капролактамы и др.

Инициирование полимеризации

Инициаторами при катионной полимеризации являются вещества кислотного характера (акцепторы электронов или электронных пар), называемые кислотами Льюиса. Простейшим случаем является использование солей карбония R_3C^+ , A^- . При этом никакой реакции инициирования нет, так как в систему вводят сразу готовые активные центры.

Инициаторами катионной полимеризации могут быть сильные протонные кислоты, такие как серная (H_2SO_4), хлорная ($HClO_4$), трихлоруксусная ($Cl_3C-COOH$) и др. При их диссоциации образуются протоны, которые, присоединяясь к молекуле

мономера, образуют карбокатионы, при этом кислотный остаток выполняет функцию противоиона:

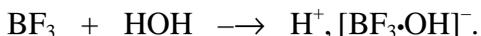


Такой механизм инициирования наблюдал ещё А.М.Бутлеров в 1887 г., однако для получения высокомолекулярных полимеров этот метод мало пригоден.

Наиболее эффективными катализаторами катионной полимеризации являются апротонные кислоты, чаще всего это галогениды металлов III или IV групп периодической системы (MeX_n), известные как катализаторы Фриделя-Крафтса. Активны галогениды бора, алюминия, титана, олова и некоторых других металлов. Из фторидов активен только BF_3 , хлориды почти все активны (чаще других применяют AlCl_3), а бромиды и иодиды обладают малой активностью.

При использовании апротонных кислот для образования активного центра необходимы сокатализаторы, в качестве которых могут выступать вещества протонодонорного характера или другие подобные соединения. Реакцию между катализатором и сокатализатором можно назвать преиницированием.

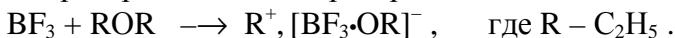
Например, для фторида бора эффективным сокатализатором является вода, необходимая в очень малых количествах. Обычно воду специально не вводят, и для реакции достаточно того количества воды, которое содержится в мономере и растворителе, если их не подвергать специальной осушке. Реакция преиницирования состоит в следующем:



Образовавшийся комплекс ведёт себя как протонная кислота, т.е. диссоциирует с отщеплением протона, который, присоеди-

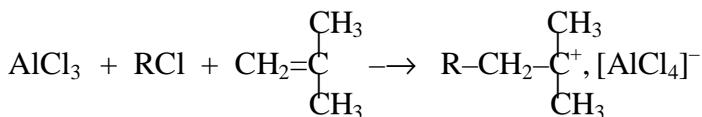
няясь к молекуле мономера, образует карбокатион. Комплексный анион при этом выполняет функцию противоиона.

В качестве сокатализатора возможно использование простых эфиров. Так, комплекс BF_3 с диэтиловым эфиром является удобным препаратом для лабораторных исследований:



Легко видеть, что при диссоциации такого комплекса образуется не протон, а сразу карбокатион.

При промышленном использовании катионной полимеризации часто функцию сокатализатора выполняет галогенсодержащий растворитель, например метилхлорид или этилхлорид. Это удобно для промышленного производства, так как не требуется специально вводить какие-либо вещества, и сокатализатор (RCl) всегда присутствует в достаточном количестве. Например, при полимеризации изобутилена под действием хлорида алюминия суммарно реакцию инициирования можно представить следующим образом:



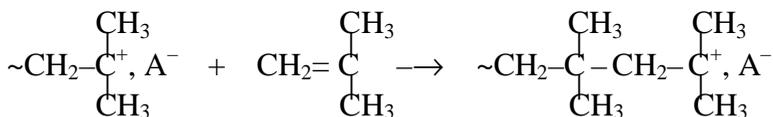
Реакции роста цепи

Рост цепи при катионной полимеризации происходит как обычно, путём присоединения молекулы мономера к карбокатиону с образованием нового аналогичного активного центра. При этом активность карбокатионов зависит от природы применяемого мономера:



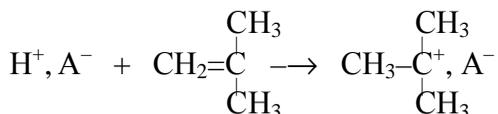
В ряду этилен – пропилен – изобутилен активность мономеров возрастает вследствие всё большей поляризации двойных связей. Однако в ряду карбокатионов, образовавшихся из этих мономеров, активность снижается, так как происходит всё большая делокализация заряда активного центра. Карбокатионы этилена и пропилена настолько активны, что легко вступают в различные побочные реакции, и эти мономеры при катионной полимеризации не образуют высокомолекулярных продуктов.

Рост цепи при полимеризации мономеров с одной двойной связью идёт только по типу "голова к хвосту", так как активный центр несёт положительный заряд, а метиленовая группа мономера ("голова") – отрицательный:



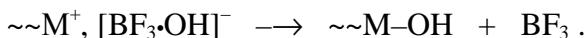
При полимеризации диеновых мономеров, таких как изопрен, в принципе, могут образовываться звенья всех типов: 1,2-, 3,4-, 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-, но преобладают звенья последнего вида, что нежелательно при получении эластомеров. Кроме того, в ходе реакции роста цепи возможна побочная реакция цик-

Образовавшийся комплекс является по сути исходным катализатором, поэтому он может снова взаимодействовать с молекулой мономера, образуя новый активный карбокатион:



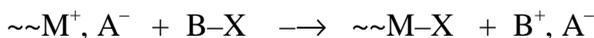
В сумме эти две реакции можно рассматривать как передачу цепи на мономер.

Другим возможным вариантом остановки роста цепи является захват растущим катионом аниона. Это может быть анион из состава противоиона, что имеет место при полимеризации под действием комплексов на основе фторида бора:



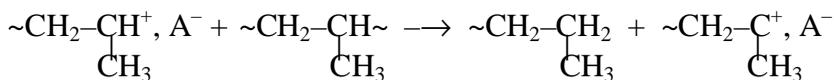
Если к моменту протекания реакции сокатализатора в системе уже нет, происходит обрыв цепи, если сокатализатор присутствует – образуется новый активный центр, и начинается рост новой макромолекулы (перенос цепи).

Может происходить захват аниона из состава растворителя или какого-либо другого вещества:



Если образовавшийся комплекс B^+, A^- может реагировать с молекулой мономера и давать новый активный карбокатион – эта реакция приведёт к переносу цепи, если же комплекс окажется неактивным – произойдёт обрыв цепи.

По такому же механизму происходит перенос цепи на полимер, если в полимерной цепи имеются подвижные атомы водорода, а растущий карбокатион обладает высокой активностью (например, при полимеризации пропилена):



При полимеризации этилена, пропилена и т.п. мономеров, образующих очень активные карбокатионы, в результате многочисленных актов передачи цепи вместо высокомолекулярных полимеров образуются олигомеры с разветвлёнными макромолекулами. Поэтому для полимеризации таких мономеров катионные процессы, как правило, не применяют (если не стоит задача получения олигомерных продуктов).

В производстве синтетических каучуков катионная полимеризация находит очень ограниченное применение. В промышленном масштабе получают только полимеры на основе изобутилена: полиизобутилен (насыщенный эластомер, не способный вулканизоваться и используемый для получения мастик, герметизирующих материалов и т.п.) и уже упомянутый бутилкаучук – сополимер изобутилена с небольшим количеством изопрена.

Полимеризация гетероциклов

Под действием катализаторов катионной полимеризации хорошо полимеризуются многие гетероциклические мономеры, такие как ϵ -капролактам, тетрагидрофуран, этиленоксид и т.п.

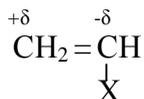
При взаимодействии протонной кислоты с молекулой капролактама образуется активный центр с положительным зарядом на атоме азота, и дальнейший рост цепи происходит с раскрытием цикла в каждом акте присоединения.

По похожему механизму происходит полимеризация кислородсодержащих циклов, при этом активным центром является ион оксония. Образующиеся полимеры относятся к простым полиэфирам, например полиоксиэтилен $\text{HO}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{H}$.

2.5 Анионная полимеризация

При анионной полимеризации активный центр несёт отрицательный заряд и при полимеризации мономеров с двойными связями $\text{C}=\text{C}$ является карбанионом. Поэтому во многих моментах при анионной полимеризации всё оказывается как бы наоборот по сравнению с катионной.

Наиболее активны при анионных процессах мономеры, имеющие электроотрицательные заместители, которые оттягивают электроны π -связи, в результате чего на "голове" молекулы возникает частичный положительный заряд:



Здесь X – атом галогена или группы: нитрильная ($-\text{C}\equiv\text{N}$), карбоксильная ($-\text{COOH}$), сложноэфирная ($-\text{COOR}$), нитрогруппа ($-\text{NO}_2$) и т.п. Наиболее известные мономеры в порядке убывания их активности при анионной полимеризации можно расположить в ряд:

акрилонитрил > метилметакрилат > стирол > бутадиен.

По анионному механизму могут также полимеризоваться многие циклические мономеры, в том числе карбо- и гетероциклы.

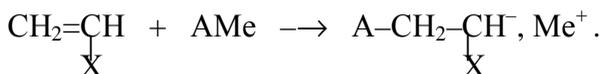
Противоионами при анионных реакциях полимеризации чаще всего являются ионы металлов. Наиболее активны катализаторы на основе щелочных металлов (Li, Na, K), полимеризация в присутствии которых рассмотрена ниже.

Инициирование полимеризации

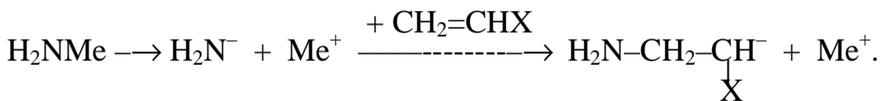
Простейшим случаем инициирования является использование готовых металлоорганических соединений, например производных лития (*втор.-*бутиллитий, *трет.-*бутиллитий и др.). При этом вводимый катализатор уже содержит связь углерод – металл, поэтому собственно реакции инициирования нет, и сразу начинается рост цепей:



В качестве катализаторов анионной полимеризации часто используют соединения основного характера (щёлочи, алкоголяты или амиды щелочных металлов и т.п.). При их взаимодействии с молекулой мономера образуется карбанион, а щелочной металл превращается в противоион:

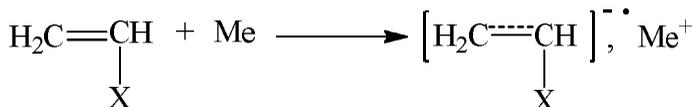


В сильнополярных средах такая реакция может протекать в форме свободных ионов. Например, при инициировании амидом щелочного металла в среде жидкого аммиака сначала происходит диссоциация амида, и далее при реакции с молекулой мономера образуется свободный карбанион:

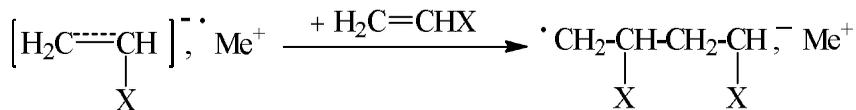


Хорошо иницируют анионную полимеризацию сами щелочные металлы. На внешней электронной орбите атомов таких металлов находится один электрон, способный переходить в молекулу мономера, которая при этом приобретает отри-

цательный заряд; в то же время этот электрон оказывается неспаренным. Поэтому образующаяся частица одновременно является и карб-анионом, и свободным радикалом. Этот "лишний" электрон образует с электронами π -связи молекулы мономера единое электронное облако, поэтому активные центры различной природы в частице не локализованы:



После присоединения ещё одной молекулы мономера сопряжение электронов становится невозможным, и активные центры разделяются.



Радикальные активные центры вскоре исчезают вследствие реакций рекомбинации, и дальнейшая полимеризация протекает по анионному механизму. При этом каждая растущая макромолекула представляет собой бианион:



Такой метод инициирования был применён при создании отечественной промышленности синтетического каучука (процесс С.В.Лебедева, заключающийся в полимеризации бутадиена под действием металлического натрия).

Разновидностью инициаторов анионной полимеризации, в которых в роли противоиона выступает Na^+ , являются алфиновые катализаторы, представляющие собой комплексы натрий-органических соединений с алкоголятом и хлоридом натрия. При полимеризации на таких катализаторах этиленовых моно-

меров часто удаётся получать стереорегулярные полимеры (например, изотактический полистирол). Однако полимеры диеновых мономеров примерно на 75% состоят из 1,4-*транс*-звеньев (неоптимальная структура для каучуков).

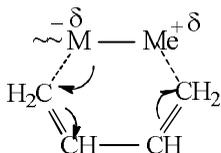
Реакции роста цепи

Активность карбаниона в реакциях с мономером определяется степенью сольватации связи С – Ме, которая зависит от природы противоиона и полярности среды (растворителя).

В неполярных средах активному центру и иону металла не с чем взаимодействовать, кроме как друг с другом, поэтому связь углерод – металл является ковалентной, хотя и в какой-то степени поляризованной. Часто такие связи обладают координирующей способностью, вследствие чего молекулы мономера перед присоединением к активному центру координируются вблизи связи С – Ме:



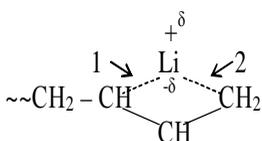
В случае диенового мономера в такой координации могут участвовать обе двойные связи:



Такие процессы полимеризации называют анионно-координационными, и при этом могут образовываться стереорегулярные

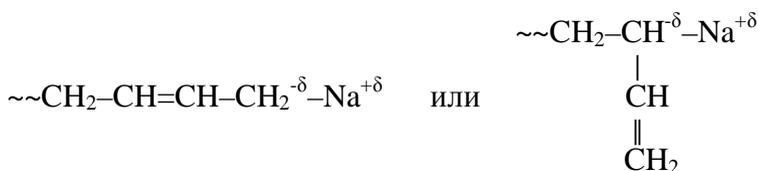
полимеры (подробнее ионно-координационная полимеризация будет рассмотрена далее).

Из связей С – Ме наибольшей координирующей способностью обладает связь углерод – литий, что обусловлено самым малым диаметром иона Li^+ и его высокой электроотрицательностью. Вследствие этого при полимеризации диеновых мономеров (например бутадиена) концевая группа растущей цепи имеет π -аллильную структуру, в которой электрический заряд рассредоточен по группе из трёх атомов углерода:



Если присоединение следующей молекулы мономера происходит по связи С – Li, обозначенной на схеме цифрой 1, π -аллильная группа превращается в звено в положении 1,2-, если по связи, обозначенной цифрой 2, – в звено в положении 1,4-. Поскольку молекула диенового мономера при координации принимает приведённую на предыдущей странице форму, второе направление реакции является более вероятным, и полимер содержит более 90% звеньев 1,4-. При этом в полибутадиене звеньев 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*- примерно поровну, тогда как полиизопрен практически полностью состоит из звеньев 1,4-*цис*- (стереорегулярный полимер). Такой синтетический полиизопрен, полученный в начале 50-х годов XX века в СССР, явился первым синтетическим аналогом натурального каучука.

В активных центрах, содержащих Na^+ или K^+ , связь металл – углерод обладает меньшей координирующей способностью, поэтому π -аллильная группа образоваться не может, и концевая группа растущей цепи (в форме 1,4- или 1,2-) содержит ковалентную σ -связь:

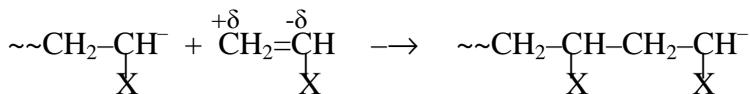


Следовательно получаемые полимеры имеют меньшую регулярность: содержание 1,4-звеньев составляет 65÷68% (примерно поровну 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-).

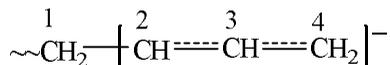
Таким образом, при полимеризации в неполярных средах природа противоиона играет большую роль, и полимеры диеновых углеводородов с наилучшей структурой можно получить только при использовании литийорганических инициаторов.

В слабополярных средах (или в неполярных растворителях, содержащих полярные добавки) появляется возможность сольватации иона и противоиона, поэтому связь углерод – металл становится слабее, и чаще всего активные центры имеют природу ионной пары. Даже в случае противоиона Li^+ оказывается невозможным образование π -аллильной группы, и природа противоиона практически не влияет на структуру образующегося полимера. Тем не менее в полимере всё-таки преобладают звенья в положении 1,4- (около 60% независимо от типа щелочного металла). Понятно, что в таких условиях невозможно получить полимеры регулярного строения.

В сильнополярных средах активные центры имеют природу свободных ионов и обладают высокой активностью, а противоион совершенно не влияет на реакцию роста цепи. При полимеризации мономеров с одной двойной связью присоединение идёт строго по типу "голова к хвосту", что обусловлено электростатическим притяжением разноимённо заряженных активного центра и "головы" молекулы мономера:

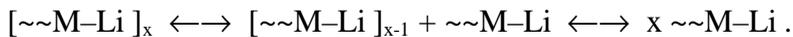


В случае диеновых мономеров в активном центре происходит делокализация заряда, и концевая аллильная группа имеет обобщённое электронное облако (так же, как при радикальной полимеризации):



При колебаниях электронного облака отрицательный заряд может локализоваться на 2-м или 4-м атомах, и присоединение следующей молекулы мономера в первом случае даёт звено в положении 1,2-, а во втором – 1,4- (*цис*- или *транс*-). Как правило, образующиеся полимеры имеют около 80 % звеньев в положении 1,2- (т.е. неоптимальное для каучуков строение).

При реакциях роста цепи большую роль играют явления ассоциации активных центров. В неполярных средах органические соединения щелочных металлов (в том числе, и растущие полимерные цепи) существуют в виде ассоциатов $[\text{R-Me}]_x$, и число молекул в составе ассоциата (x) зависит от природы органического радикала и металла. Естественно, наиболее склонны к ассоциации соединения лития. Так, для *n*-бутиллития $x=6$, для полиизопренлития $x=4$, для полибутадиенлития $x=2\div 4$. Активные центры в составе ассоциата не могут участвовать в реакциях роста цепи, поэтому скорость полимеризации зависит от константы диссоциации в обратимом процессе:



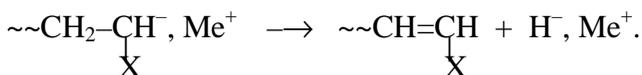
При малых концентрациях металлорганического соединения равновесие сдвигается вправо, и большая часть катализатора присутствует в активной диссоциированной форме. С повышением концентрации катализатора диссоциация снижается, и степень его использования уменьшается.

При повышении температуры диссоциация усиливается, что приводит к росту активности катализатора. Кроме того, диссоциацию можно повысить добавлением в неполярный растворитель слабополярных жидкостей. Например, введение в углеводородный растворитель 2,5 % тетрагидрофурана приводит к повышению скорости полимеризации в 10 раз. Однако следует помнить, что ускорение полимеризации диеновых мономеров всегда приводит к снижению регулярности их строения.

Реакции остановки роста цепи

В ряде случаев анионная полимеризация может протекать без обрыва цепей, при этом образуются так называемые "живые" полимеры, т.е. растущие цепи сохраняют активность при полном исчерпании мономера. Если к такому полимеру добавить новую порцию мономера, рост цепей возобновится с той же скоростью и будет продолжаться снова до полного исчерпания мономера. "Живые" полимеры дольше всего сохраняют активность при низких температурах, в неполярных средах и при использовании Li^+ в качестве противоиона.

Основной причиной дезактивации активных центров является спонтанный распад карбаниона (отщепление гидрид-иона):



Если образовавшийся гидрид металла достаточно активен и способен присоединять молекулу мономера, образуется новый карб-анион, и в сумме эти две реакции можно рассматривать как перенос цепи на мономер.

Другая реакция, приводящая к переносу цепи, состоит в захвате растущей цепью протона (чаще всего из состава растворителя или какой-то другой молекулы, содержащей подвижный атом водорода):

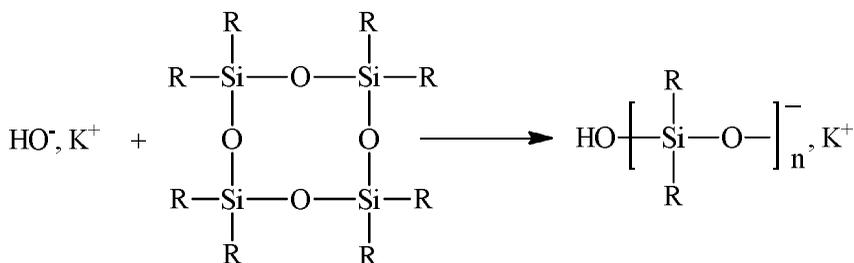


Поэтому в присутствии соединений, являющихся активными переносчиками цепи, молекулярная масса образующегося полимера оказывается более низкой. Например, при полимеризации бутадиена в бензоле молекулярная масса полибутадиена достигает 360 тыс., тогда как при полимеризации в среде толуола, содержащего подвижные атомы водорода, – всего 42 тыс.

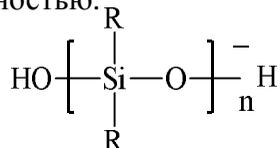
В производстве синтетических каучуков описанные процессы анионной полимеризации на литийорганических катализаторах применяют для получения изопренового каучука регулярного строения (более 90 % 1,4-*цис*-звеньев), большого числа статистических и блоксополимеров бутадиена (или изопрена) со стиролом (или α -метилстиролом).

Полимеризация гетероциклов и формальдегида

По анионному механизму хорошо полимеризуются большинство гетероциклических мономеров, таких как оксиды (этиленоксид, пропиленоксид, тетрагидрофуран и т.п.), лактамы (в частности, ϵ -капролактам), кремнийорганические циклы. Последний процесс является одной из стадий получения силоксановых каучуков:

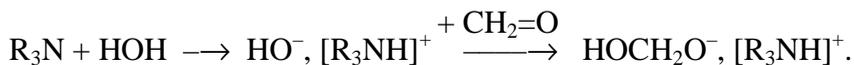


Раскрытие первого цикла можно рассматривать как реакцию инициирования, так как при этом образуется силоксановый анион, на котором дальше протекает рост цепи с последовательным раскрытием молекул циклического тетрасилоксана. В конечном итоге образуется линейный высокомолекулярный полисилоксан, являющийся интересным синтетическим каучуком, обладающим уникальной стойкостью к действию высоких и низких температур и полной биологической инертностью.



Органический заместитель R в этих макромолекулах чаще всего метил, но могут быть и другие группы.

По анионному механизму полимеризуется и формальдегид, при этом катализатором являются третичные амины, а сокатализатором – вода:



После присоединения к активному центру определённого числа молекул мономера и обрыва цепи получается полимер, называемый полиоксиметиленом: $\text{НО}-[\text{СН}_2-\text{О}]_n\text{Н}$.

2.6 Анионно-координационная полимеризация

Катализаторами анионно-координационной полимеризации являются комплексы на основе переходных металлов. Эти металлы отличаются от остальных элементов по электронной конфигурации – предвнешняя электронная орбита их атомов не заполнена до конца. По-видимому, такое строение определяет высокую каталитическую активность соединений переходных металлов во многих химических реакциях, в том числе и при полимеризации. Для получения различных стереорегулярных полимеров чаще других применяют следующие переходные металлы: IV период системы элементов – титан (Ti), ванадий (V), хром (Cr), кобальт (Co), никель (Ni); V период – молибден (Mo), родий (Rh); VI период – празеодим (Pr), неодим (Nd), вольфрам (W). Некоторые катализаторы на основе переходных металлов используют для полимеризации карбоциклических мономеров.

Первые такие катализаторы были открыты в 1954 г. немецким химиком К.Циглером и детально изучены итальянцем Дж.Натта, поэтому их называют именами обоих учёных. Использование катализаторов Циглера-Натта позволило синтезировать многие стереорегулярные полимеры; это открытие считают крупнейшим в химии XX века, и за него авторам была присуждена Нобелевская премия. Впоследствии было установлено, что катализаторы Циглера-Натта являются одним из вариантов каталитических систем на основе соединений переходных металлов.

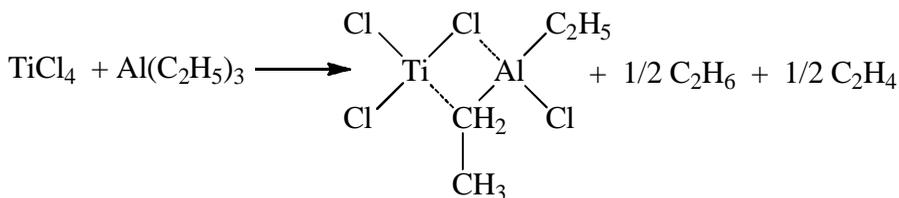
Общим для каталитических комплексов, используемых в реакциях полимеризации, является наличие связи (чаще всего координационной) углерод–переходный металл, которая явля-

ется тем активным центром, на котором идёт рост цепи, и высокая координирующая способность, обуславливающая образование стереорегулярного полимера. Поэтому полимеризацию относят к анионно-координационной.

Инициирование полимеризации

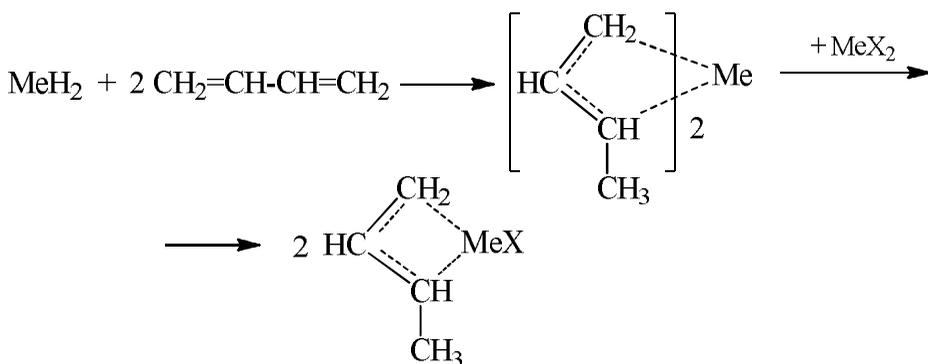
При полимеризации мономеров с одной двойной связью комплекс содержит сильнополяризованную σ -связь C–Me. Однако алкильные соединения такого типа очень неустойчивы, поэтому в состав комплекса должны входить так называемые стабилизирующие лиганды, т.е. связанные с переходным металлом электроотрицательные группы (например, атомы галогенов X и т.п.). В общем виде такой комплекс имеет вид R–MeX_n, где R – алкильная группа. При полимеризации диеновых мономеров углеводородный лиганд R содержит двойную связь и имеет π -аллильную структуру, что повышает стабильность комплекса.

Получение комплексов с алкильными лигандами рассмотрим на примере катализаторов Циглера-Натта. Исходными реагентами для их получения являются галогениды титана (например, TiCl₄) и алюминийорганические соединения (например, триэтилалюминий). При их взаимодействии происходит восстановление Ti⁺⁴ до Ti⁺³ и его алкилирование, сопровождающееся образованием связей Ti–C:

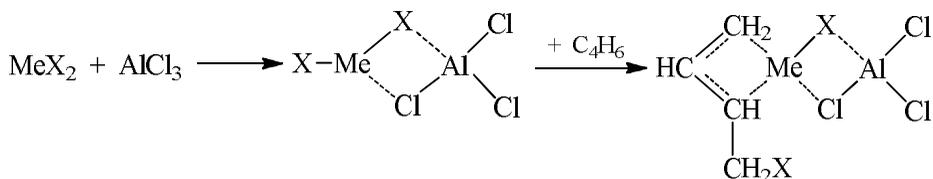


Трихлорид титана является кристаллическим веществом, получающимся в виде мелких кристалликов, на поверхности которых адсорбирован диэтилалюминийхлорид, образующий координационную связь Ti–C. При полимеризации этилена и других олефинов необходимо, чтобы кристаллы TiCl₃ имели α-модификацию (фиолетовую), а при полимеризации диеновых мономеров – β-модификацию (коричневую). Для получения 1,4-*цис*-полиизопрена используют систему TiCl₄ + Al(*i*-C₄H₉)₃ (триизобутилалюминий, часто называемый сокращённо ТИБА), а для получения 1,4-*цис*-полибутадиена – TiCl₂I₂ (дихлордидиодтитан) + ТИБА.

Для полимеризации диеновых мономеров катализаторы сразу получают в виде π-аллильных комплексов. Наиболее общий способ основан на использовании гидридов переходных металлов, которые при взаимодействии с мономером образуют π-аллильные соединения. Для введения стабилизирующих лигандов продукт обрабатывают галогенидом соответствующего переходного металла. Для упрощения схемы реакции рассмотрим пример с двухвалентным переходным металлом:

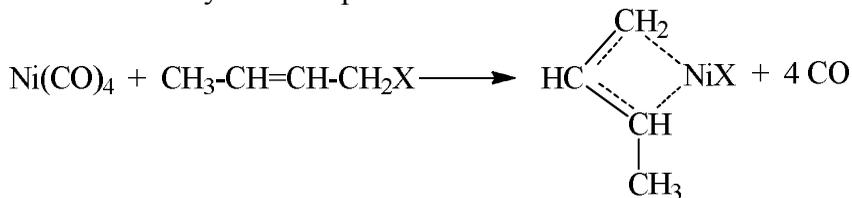


Некоторые галогениды переходных металлов могут образовывать с кислотами Льюиса (например, AlCl_3) комплексы, которые при взаимодействии с диеновым мономером также дают катализаторы, содержащие π -аллильные лиганды:



При полимеризации бутадиена на таких каталитических системах его строение определяется природой переходного металла. Катализаторы на основе молибдена (Mo) приводят к образованию звеньев в положении 1,2-; на основе ванадия (V) – звеньев 1,4-*транс*-, на основе кобальта (Co) – звеньев 1,4-*цис*-. Кобальтовая система является одной из промышленно важных при синтезе стереорегулярного бутадиенового каучука.

Для получения катализаторов на основе никеля удобно использовать в качестве исходного реагента карбонил никеля – комплексное соединение, которое при реакции с ненасыщенным галогенидом (например, кротилхлоридом) образует активный комплекс нужного строения:



Такой катализатор при полимеризации бутадиена приводит к образованию полимера, содержащего преимущественно звенья 1,4-*цис*-, и его широко используют для получения синтетических каучуков (никелевая система).

Для получения 1,4-*цис*-полибутадиена или 1,4-*цис*-полиизопрена можно применять катализаторы на основе редкоземельных переходных металлов неодима (Nd) и празеодима (Pr). При синтезе полибутадиена эффективна система на основе неодима, при получении полиизопрена – на основе смеси этих металлов ("дидим"). В последние годы разработаны новые каталитические системы, позволяющие получать полимеры заданного химического строения (например, металлоценовые катализаторы).

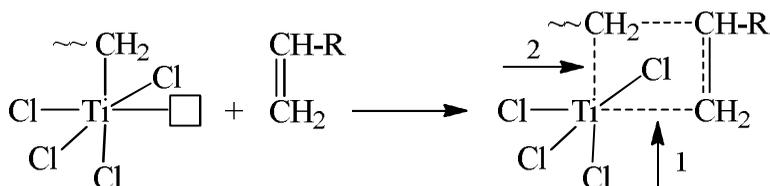
Реакции роста цепи

При анионно-координационной полимеризации акт присоединения каждой молекулы мономера к растущей цепи включает несколько этапов: физическую адсорбцию мономера вблизи активного центра, химическую адсорбцию (координацию) и собственно присоединение. Благодаря этому в процессе роста цепи чаще всего образуются стереорегулярные полимеры.

При полимеризации олефинов на катализаторах типа Циглера-Натта большую роль в координации играет кристаллическая структура каталитического комплекса, на поверхности которого и происходят все упомянутые процессы. Из большого числа теорий, объясняющих механизм образования стереорегулярных полимеров, остановимся на двух, достаточно простых и логичных – это схемы Бура и Косси.

Атом титана имеет координационное число 6, и на поверхности кристалла 4 позиции заняты атомами хлора, через которые титан связан с остальным объёмом кристалла. Одно координационное место занято растущей цепью, и одно остаётся вакантным (на схеме обозначено квадратиком). Согласно обеим теориям, при химической адсорбции молекула мономера

занимает это вакантное положение и образует координационные связи с атомами титана и углерода активного центра:

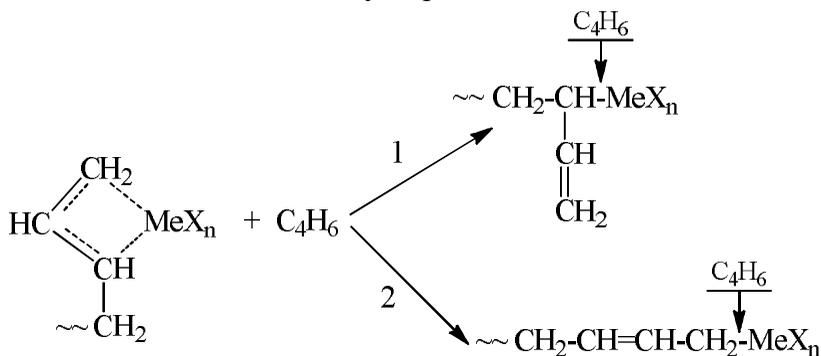


Согласно схеме Бура присоединение координированной молекулы мономера происходит с разрывом связи Ti–C, обозначенной на схеме стрелкой 1. В результате вакантное координационное место восстанавливается в том же положении, в каком оно было в исходной структуре комплекса. Следующая молекула мономера координируется и присоединяется точно так же. Поэтому все звенья получаемой полимерной цепи имеют одинаковую пространственную конфигурацию (т.е. образуется изотактический полимер).

В соответствии со схемой Косси присоединение молекулы мономера сопровождается разрывом связи Ti–C, показанной на схеме стрелкой 2. При этом растущая полимерная цепь и вакантное координационное положение меняются местами. Координация и присоединение следующей молекулы мономера протекает аналогично, и вновь возникает исходная структура комплекса, показанного на схеме. Таким образом, при росте цепи координация молекул мономера происходит поочередно, то в одном координационном месте, то в другом. Поэтому в полимерной цепи звенья различной пространственной конфигурации строго чередуются (т.е. образуется синдиотактический полимер).

Механизм образования звеньев различного строения при полимеризации диеновых мономеров детально изучен в СССР под руководством академика Б.А.Долгопоска. Установлено,

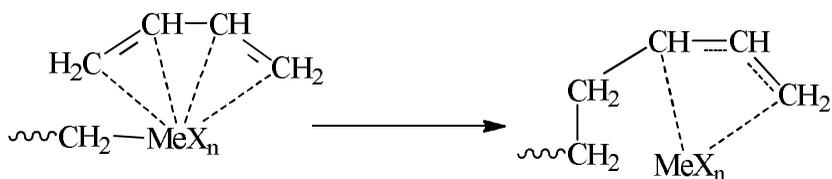
что переходный металл в составе каталитического комплекса сохраняет некоторую координирующую способность и может координировать молекулу мономера. В результате этого его связь с последним звеном растущей полимерной цепи ослабевает, и концевая π -аллильная группа изомеризуется с образованием обычной σ -связи металл–углерод:



Легко видеть, что, если изомеризация идёт в направлении 1, концевая группа растущей цепи превращается в звено типа 1,2-, а если в направлении 2 – в звено 1,4-.

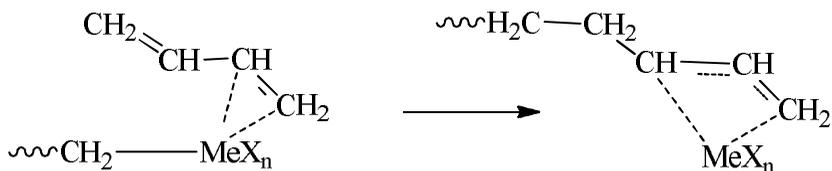
Представленная на схеме π -аллильная структура может иметь различные пространственные конфигурации в зависимости от того, как расположена группа $\sim\text{CH}_2$ по отношению к атому переходного металла. Если эта группа повернута в сторону металла – конфигурация имеет название *анти*-, если в противоположную – название *син*-.

Образование звеньев 1,4-*цис*- или 1,4-*транс*- зависит от характера координации молекулы мономера и конфигурации активного центра, образующегося при её присоединении. При высокой координирующей способности переходного металла молекула диенового мономера координируется с участием обеих двойных связей, поэтому принимает форму, приводящую к образованию π -аллильной группы в *анти*-конфигурации:



Последующая изомеризация такой π -аллильной группы естественно приводит к образованию звена типа 1,4-*цис*-.

При низкой координационной способности переходного металла молекула бутадиена координируется с участием только одной двойной связи, поэтому принимает форму, приводящую к образованию π -аллильной группы в *син*-конфигурации:



При изомеризации π -аллильной группы, имеющей *син*-конфигурацию, образуется концевое звено типа 1,4-*транс*-.

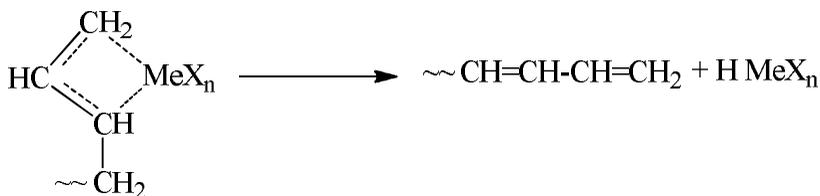
Таким образом, для получения преимущественно звеньев типа 1,4-*цис*- необходима как можно более высокая координирующая способность переходного металла в каталитическом комплексе. Этому способствует применение неполярных растворителей, введение добавок, повышающих положительный заряд на переходном металле, и пр.

Большую роль играет также скорость реакции роста цепи. *Син*- и *анти*- конфигурации могут переходить друг в друга, и так как *син*-конфигурация термодинамически более выгодна, равновесие смещается в сторону её образования. При достаточно высокой скорости реакции роста цепи образующиеся активные центры в *анти*-конфигурации не успевают изомеризоваться

в *син*-форму, и образуют звенья в положении 1,4-*цис*-. При низких скоростях полимеризации изомеризация протекает в заметной степени, что приводит к уменьшению содержания 1,4-*цис*-звеньев в полимерных цепях.

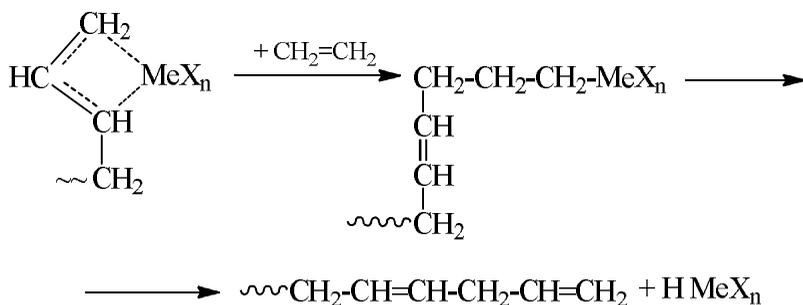
Реакции остановки роста цепи

Как обычно при анионной полимеризации основной причиной остановки роста цепи является спонтанный распад активного центра с отщеплением гидрид-иона:



Образовавшийся гидридный комплекс переходного металла при взаимодействии с молекулой мономера вновь даёт активный каталитический комплекс, и обе реакции в совокупности можно рассматривать как перенос цепи.

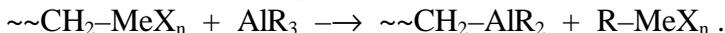
Спонтанный распад активного центра облегчается, если концевое звено растущей цепи не содержит двойной связи, и следовательно, не имеет π -аллильной структуры. На этом основано регулирование молекулярной массы при полимеризации диеновых мономеров (в частности, изопрена) путём введения в систему небольших количеств этилена:



При анионно-координационной полимеризации возможен перенос цепи через водород, при введении которого в реакционную смесь также можно регулировать молекулярную массу при полимеризации диеновых мономеров (например, при получении 1,4-*цис*-полиизопрена):

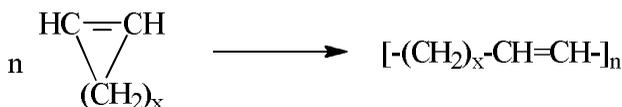


При полимеризации на катализаторах Циглера-Натта возможен перенос цепи через триалкилалюминий, если он остался в реакционной смеси после реакции с галогенидом титана:



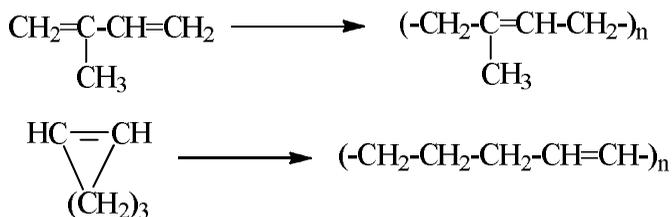
Полимеризация циклоолефинов

Полимеризация циклоолефинов (ненасыщенных карбоциклических мономеров) протекает не по двойной связи, а с раскрытием цикла, что можно представить схемой:



Процессы интересны тем, что позволяют использовать новые мономеры, протекают с очень низкими тепловыми эффектами, и при этом получают полимеры с необычными свой-

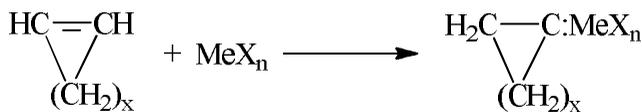
ствами. Сопоставим реакции полимеризации изопрена и циклопентена, имеющие одинаковый состав C_5H_8 :



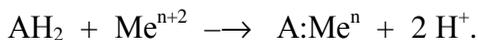
В первой реакции тепловой эффект полимеризации составляет 71 кДж/моль, тогда как во второй – всего 15,4 кДж/моль. Полиизопрен имеет в повторяющемся звене цепочку из 4 атомов углерода, а полициклопентен – из 5 атомов. Это делает полимерную цепь последнего намного более гибкой, что приводит к понижению температуры стеклования полимера:

	$T_c, ^\circ\text{C}$
1,4- <i>цис</i> -полиизопрен	- 62
<i>Цис</i> -полициклопентен	- 114
<i>Транс</i> -полициклопентен	- 92

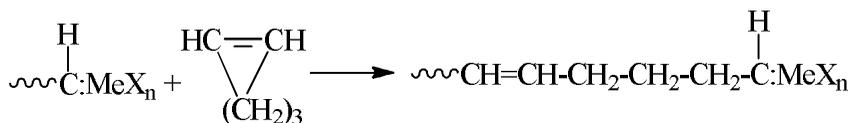
Активные центры при полимеризации циклов представляют собой карбеновые комплексы переходных металлов, т.е. содержат двухвалентный атом углерода. Получают их либо алкилированием соединений переходных металлов:



либо при окислительно-восстановительной реакции, сопровождающейся переносом 2 электронов с углеводорода на металл:



Образование карбенового комплекса является медленной стадией реакции, тогда как рост цепи протекает быстро:



Образование звеньев *цис*- или *транс*- при этой реакции определяется характером координации молекулы мономера вблизи активного центра.

Рост цепи на карбеновых комплексах считают частным случаем известной реакции метатезиса. Поэтому в процессе роста цепи возможны побочные обменные реакции активного центра с двойными связями полимерных цепей. При этом межмолекулярные реакции приводят к изменениям молекулярно-массовых характеристик полимера (иногда по ходу процесса молекулярная масса снижается), а внутримолекулярные – к отщеплению от растущих цепей фрагментов циклического строения (от одного до нескольких звеньев).

2.7 Получение сополимеров

В зависимости от характера чередования звеньев в полимерной цепи сополимеры могут быть статистическими, чередующимися, блок- и привитыми. Для каждого из них существуют свои методы получения.

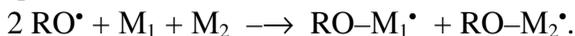
Статистические сополимеры

Статистические сополимеры получают при совместной полимеризации (сополимеризации) нескольких мономеров: чаще всего двух, иногда трёх, и редко – большего числа. Строение полимерной цепи определяется стадией роста макромолекулы.

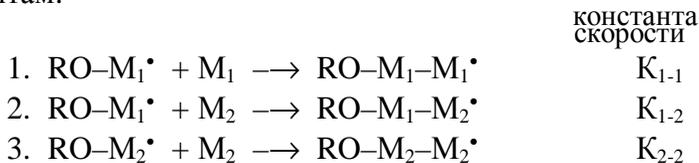
При использовании двух мономеров почти всегда один из них оказывается более активным и поэтому расходуется быстрее. Как следствие смесь незаполимеризовавшихся мономеров постепенно обогащается менее активным мономером, что приводит к изменению состава образующихся макромолекул. Различают дифференциальный состав сополимера, т.е. состав макромолекул, образующихся в данный момент времени, и интегральный – средний состав всех полимерных цепей, образовавшихся к данному моменту. Оба состава меняются по ходу процесса, но дифференциальный меняется быстрее, чем интегральный. Ниже приведено содержание стирольных звеньев в сополимере, полученном при радикальной сополимеризации бутадиена со стиролом, при различных степенях превращения мономеров:

Степень превращения, %		0	40	60	80
Содержание стирольных звеньев в сополимере, % мол.	Дифф. состав	17,2	20,6	23,3	29,5
	Интегр. состав	17,2	18,7	19,7	21,2

Рассмотрим процесс радикальной сополимеризации двух мономеров. Радикалы, образовавшиеся при реакции инициирования ($RO\cdot$), могут присоединять молекулы мономера M_1 или мономера M_2 :



Дальнейшие реакции роста цепи могут протекать по четырём вариантам:





Других реакций роста цепи не может быть, так как после присоединения молекулы любого мономера образуются активные центры той же природы, т.е. имеющие концевые группы либо M_1^\bullet , либо M_2^\bullet . Отношения констант скоростей реакций, в которые может вступать каждый из этих активных центров, называют константами сополимеризации:

$$r_1 = K_{1-1} / K_{1-2}; \quad r_2 = K_{2-2} / K_{2-1}.$$

Другими словами, константы сополимеризации показывают, как различаются скорости присоединения данным активным центром "своего" и "чужого" мономеров. Так, для рассмотренного примера сополимеризации бутадиена (M_1) со стиролом (M_2) константы сополимеризации составляют: $r_1 = 1,39$; $r_2 = 0,78$. Следовательно, бутадиен является более активным мономером, он исчерпывается быстрее, и содержание стирольных звеньев в сополимере возрастает с увеличением степени превращения.

Считая, что скорости реакций 2 и 4 равны, и учитывая, что мономер M_1 расходуется в реакциях 1 и 4, а мономер M_2 – в реакциях 2 и 3, можно вывести уравнение для дифференциального состава сополимера:

$$d[\text{M}_1]/d[\text{M}_2] = ([\text{M}_1]/[\text{M}_2]) \cdot (r_1[\text{M}_1] + [\text{M}_2]) / (r_2[\text{M}_2] + [\text{M}_1]), \quad (21)$$

где $[\text{M}_1]$ и $[\text{M}_2]$ – концентрации соответствующих мономеров в данный момент времени.

Пользуясь этим уравнением, можно провести анализ возможных случаев сополимеризации (при разных значениях констант сополимеризации), при этом зависимость дифференциального состава сополимера от состава смеси мономеров удобно представлять в виде диаграммы (рис. 5).

Прямая 1 представляет случай, когда обе константы сополимеризации равны нулю. Это значит, что активные центры не могут присоединять "свой" мономер, вследствие чего в поли-

мерной цепи звенья $-M_1-$ и $-M_2-$ будут чередоваться. При любом соотношении мономеров в смеси сополимер имеет одинаковый состав (1:1), что следует и из уравнения сополимеризации, если в него подставить $r_1 = r_2 = 0$. Такие пары мономеров встречаются довольно редко (например, 2-хлораллилацетат и малеиновый ангидрид).

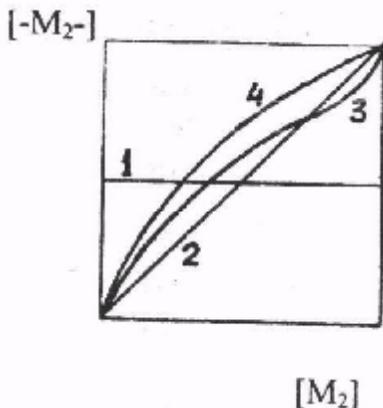


Рис. 5. Зависимости состава сополимера ($[-M_2-]$) от состава смеси мономеров ($[M_2]$):

- 1 – $r_1 = 0$; $r_2 = 0$;
- 2 – $r_1 = 1$; $r_2 = 1$;
- 3 – $r_1 < 1$; $r_2 < 1$;
- 4 – $r_1 > 1$; $r_2 < 1$;

Прямая 2 характерна для пары мономеров, константы сополимеризации которых равны единице. В этом случае скорости присоединения "своего" и "чужого" мономеров для каждого активного центра одинаковы, и состав сополимера должен соответствовать составу смеси мономеров (такая сополимеризация называется азеотропной). Действительно, это следует и из уравнения сополимеризации (21). Если в него подставить значения $r_1 = r_2 = 1$, получим:

$$d[M_1]/d[M_2] = ([M_1]/[M_2]). \quad (22)$$

Такие пары мономеров встречаются чаще, например, акрилонитрил и бутилакрилат, винилиденхлорид и метилакрилат, бутадиен и изопрен (в некоторых процессах ионно-координационной сополимеризации).

Сопоставляя уравнения (21) и (22), можно видеть, что азеотропная сополимеризация протекает при условии

$$(r_1[M_1]+[M_2])/(r_2[M_2]+[M_1]) = 1. \quad (23)$$

Решая это уравнение относительно состава смеси мономеров, можно найти такое их соотношение, при котором сополимер будет иметь точно такой же состав:

$$[M_1]/[M_2] = (r_2-1)/(r_1-1). \quad (24)$$

Поскольку $[M_1]/[M_2]$ всегда величина положительная, необходимо, чтобы обе константы были больше (или меньше) единицы.

Первый вариант никогда не встречается, так как в этом случае оба активных центра легче присоединяют "свой" мономер, и протекает раздельная гомополимеризация обоих мономеров. Вариант, когда $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$, встречается довольно часто, и азеотропная сополимеризация протекает только при одном составе смеси мономеров (кривая 3 на рис. 5). Примером такого случая является сополимеризация бутадиена с акрилонитрилом в эмульсии при 50°C (константы сополимеризации равны 0,35 и 0,05 соответственно). Расчёт по уравнению (24) даёт соотношение мономеров по массе 60:40, что соответствует каучуку СКН-40.

Наконец, довольно часто встречается случай, когда $r_1 > 1$, а $r_2 < 1$ (кривая 4 на рис. 5). При таких константах сополимеризации сополимер всегда обогащён звеньями более активного мономера, при этом чем больше различие в величине констант, тем сильнее кривая отклоняется от диагонали диаграммы. Примерами таких пар мономеров, применяемых при синтезе некоторых каучуков, являются бутадиен + стирол (1,4 и 0,5), или бутадиен + α -метилстирол (1,6 и 0,1), или бутадиен + винилиденхлорид (1,9 и 0,05).

Обрыв цепи при радикальной сополимеризации возможен в результате шести реакций. В системе имеются растущие

полимерные цепи, на концах которых находятся звенья двух типов: $\sim\sim M_1^\bullet$ или $\sim\sim M_2^\bullet$. Поэтому они могут вступать в реакции рекомбинации или диспропорционирования в любых сочетаниях, но чаще всего происходит рекомбинация макрорадикалов, имеющих различные концевые звенья:



Для ионной сополимеризации в принципе характерны те же закономерности, но поскольку природа растворителя и противоиона сильно влияет на скорость реакций роста цепи, эти факторы оказывают влияние и на константы сополимеризации. Например, при анионной сополимеризации бутадиена (M_1) и стирола (M_2) константы сополимеризации имеют следующие значения:

<i>Противоион</i>	<i>Полярность среды</i>	r_1	r_2
Na^+	<i>Неполярная</i>	1,60	0,96
Li^+	<i>Неполярная</i>	10,0	0,035
Li^+	<i>Полярная</i>	1,03	0,74

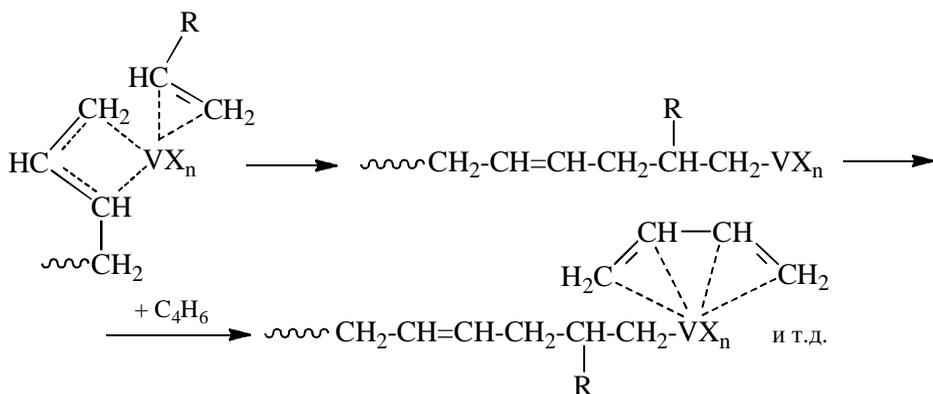
В условиях, когда бутадиеновое концевое звено имеет π -аллильную природу (противоин Li^+ , неполярная среда), бутадиен оказывается намного активнее; в прочих условиях противоин влияет мало и константы сополимеризации близки к таковым для радикального процесса.

Чередующиеся сополимеры

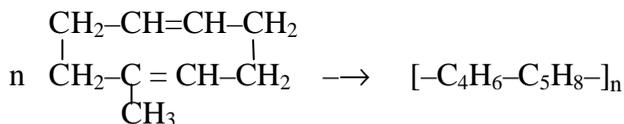
Для получения чередующихся сополимеров можно использовать различные реакции, имеющие более или менее частный характер. Один случай был упомянут выше: совместная полимеризация мономеров при $r_1 = r_2 = 0$, т.е. когда чередование звеньев неизбежно.

Интересный способ получения чередующегося сополимера диенового и этиленового мономеров предложен японски-

ми химиками. Некоторые катализаторы типа Циглера-Натта (в частности, на основе ванадия) обладают разной координирующей способностью в зависимости от природы последнего звена. Если это звено диенового мономера, имеющее π -аллильную природу, переходный металл может координировать только молекулу этиленового мономера. После её вхождения в цепь концевое звено уже не образует π -аллильную структуру, координирующая способность переходного металла возрастает, и он координирует молекулу диена. После её присоединения всё повторяется, в результате чего образуется чередующийся сополимер:

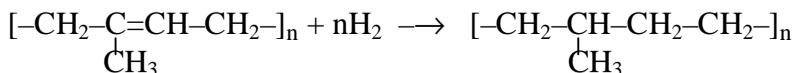


При полимеризации некоторых карбоциклических мономеров, таких как совместный димер бутадиена и изопрена, также обязательно образуется чередующийся сополимер, поскольку при раскрытии цикла сразу образуется пара звеньев этих двух мономеров:



В большинстве реакций поликонденсации также образуются чередующиеся сополимеры, если в образовании полимера участвуют два вещества с различными функциональными группами (подробнее в главе о поликонденсации).

Некоторые реакции в готовых полимерах могут привести к образованию чередующегося сополимера. Например, полное гидрирование 1,4-полиизопрена даёт сополимер этилена и пропилена с чередованием звеньев:

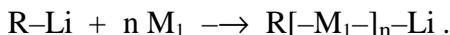


Аналогично чередующийся сополимер этилена с винилхлоридом получится при полном гидрохлорировании регулярно 1,4-полибутадиена.

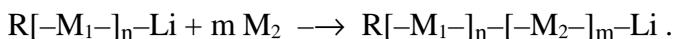
Блоксополимеры

Главной трудностью при получении блоксополимеров является регулирование длины и порядка чередования блоков. В этом плане наиболее управляемым процессом является анионная полимеризация с использованием "живых" полимеров. Рассмотрим процесс получения трёхблочника, в котором центральный блок представляет собой гибкоцепной полимер (например, полибутадиен), а крайние блоки – жёсткоцепной полимер (например, полистирол). Такие блоксополимеры проявляют свойства термоэластопластов (ТЭП) и находят широкое практическое применение.

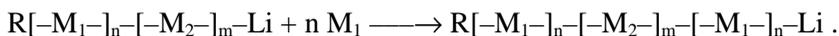
Обозначим молекулу стирола как M_1 , а молекулу бутадиена как M_2 ; получение сополимера проводится в неполярной среде с использованием бутиллития в качестве катализатора. Процесс начинается с полимеризации стирола на бутиллитии:



Образовавшийся при полном исчерпании мономера полистириллитий какое-то время сохраняет активность, и если в это время в систему ввести бутадиен, полимеризация продолжится с формированием полибутадиенового блока:

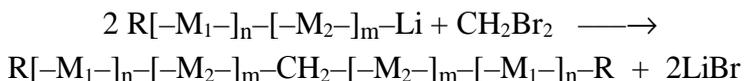


После полного исчерпания бутадиена далее для получения трёхблочника можно идти двумя путями. Можно снова в систему ввести стирол и нарастить таким образом третий – полистирольный блок:



В результате образуется трёхблочник желаемого строения, и полученный сополимер далее необходимо дезактивировать, чтобы разрушить активные центры, и выделить из раствора.

Более простым представляется второй путь, когда образовавшийся после полимеризации бутадиена двухблочник обрабатывают каким-либо дигалогенидом (например, метиленбромидом). При этом молекулы попарно соединяются через метиленовый мостик, происходит дезактивация активных центров, и выделяется бромид лития:

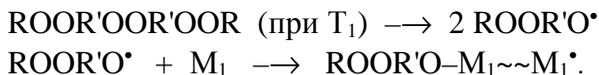


При таком варианте проведения реакции отпадает необходимость в третьем этапе полимеризации и в дезактивации сополимера, но надо учитывать, что центральный блок получается

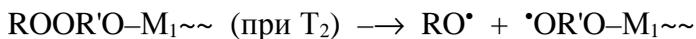
сдвоенным, и соответственно выбирать дозировку бутадиена при проведении его полимеризации.

Похожим по своей сути, но менее управляемым является процесс последовательной радикальной полимеризации мономеров с использованием полифункциональных пероксидов (т.е. соединений, содержащих несколько пероксидных групп).

Для этого используют инициаторы, в которых пероксидные группы обладают разной температурой распада. Например, в перексиде ROOR'OOR'OOR природу групп R и R' можно подобрать так, чтобы центральная пероксидная группа гомолитически распадалась при более низкой температуре T_1 , чем две крайние. Тогда при температуре T_1 можно провести полимеризацию первого мономера и получить полимер, содержащий на концах макромолекул пероксидные группы:



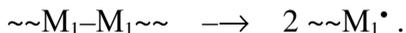
Если обрыв растущих цепей происходит путём рекомбинации, макромолекулы будут содержать пероксидные группы на обоих концах, если путём диспропорционирования – на одном конце. В любом случае этот полимер можно использовать как инициатор для полимеризации мономера M_2 при более высокой температуре T_2 , при которой происходит распад оставшихся пероксидных групп:



Полимеризация мономера M_2 на радикале $\bullet\text{OR'O-M}_1\sim\sim$ приведёт к получению двухблочника, если в полимере содержалась одна пероксидная группа, и трёхблочника – если две. Однако при радикальной полимеризации рост цепи происходит так быстро, что отрегулировать длину образующихся блоков не представляется возможным. Кроме того, часть мономера M_2 образует го-

мополимер в результате полимеризации на свободном радикале $RO\cdot$.

В ряде случаев для получения блоксополимеров можно использовать реакции с расщеплением макромолекул гомополимеров. Например, при интенсивных механических воздействиях на полимер, состоящий только из звеньев M_1 , в результате механической деструкции образуются свободные радикалы:

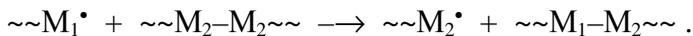


Если этот процесс проводить в присутствии мономера M_2 , естественно, он будет полимеризоваться на этих радикалах с образованием макромолекул блоксополимера. Нельзя исключить и гомополимеризацию M_2 на каких-либо других активных центрах; кроме того, часть исходного гомополимера останется без изменения. Поэтому полученный продукт представляет собой сложную смесь макромолекул различного состава и молекулярной массы.

Макромолекулы блочного строения могут образоваться и при совместной механической обработке двух гомополимеров. Вполне возможно, что механические нагрузки вызывают деструкцию макромолекул обоих типов с образованием различных свободных радикалов:



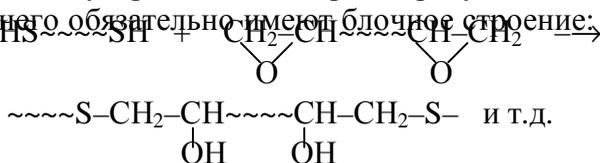
Макрорадикалы рекомбинируют в любых сочетаниях, в том числе с образованием макромолекул блочного строения. Однако более вероятным представляется цепной характер протекающих реакций, когда один из образовавшихся радикалов вступает в реакцию переноса цепи с макромолекулой, построенной из звеньев другого типа:



Подобные реакции протекают неконтролируемо, поэтому выход блоксополимера (а он может достигать 80%), длина и чередование блоков совершенно непредсказуемы. Кроме того, при со-

вместном использовании полимеров нет никакой гарантии, что в получаемых изделиях они сохранили свою индивидуальность.

Оригинальный метод получения блоксополимеров состоит в совместном отверждении олигомеров различного строения, но с одинаковыми функциональными группами (например, получение уретанового каучука на основе смеси двух различных полиэфиров), или во взаимном отверждении олигомеров, содержащих различные функциональные группы, способные взаимодействовать друг с другом. Так, полисульфидные олигомеры, имеющие на концах меркаптанные группы (SH), хорошо реагируют с олигомерами, имеющими концевые эпоксидные группы. Поскольку олигомеры построены из разных звеньев и их цепи в получаемом высокомолекулярном полимере чередуются, макромолекулы последнего обязательно имеют блочное строение:



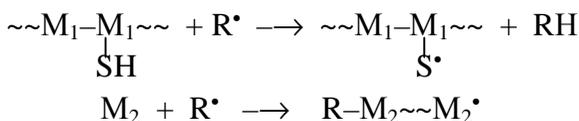
Метод хорош тем, что длина блоков задаётся молекулярной массой олигомеров, поэтому макромолекулы блоксополимера имеют достаточно регулярное строение.

Привитые сополимеры

При получении привитых сополимеров всегда исходным материалом является полимер, представляющий собой основную цепь (это может быть и природный полимер). Прививку к основной цепи боковых ответвлений осуществляют разными приёмами, но принцип всегда остаётся общим – в цепи исходного полимера нужно любым способом создать активные центры, на которых могла бы сформироваться боковая цепь.

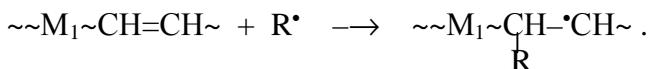
При проведении радикальных процессов для создания таких активных центров удобно использовать реакции переноса цепи. Например, при получении исходного полимера в его со-

став можно ввести звенья, содержащие меркаптаннне группы, которые являются хорошими переносчиками цепи. В присутствии источника свободных радикалов R^\bullet и второго мономера происходят две реакции – отрыв радикалом водородного атома от HS–группы (перенос цепи) и инициирование полимеризации мономера M_2 :



Прививка боковых цепей происходит либо путём полимеризации мономера M_2 на высокомолекулярных радикалах, образовавшихся в первой реакции, либо путём рекомбинации этих радикалов с радикалами $R - M_2 \sim\sim M_2^\bullet$. Кроме того, в системе остаётся какое-то количество гомополимера $\sim\sim M_2 \sim\sim$, но его содержание обычно невелико, и степень прививки (доля мономера M_2 , заподимеризовавшегося в виде боковых цепей) часто достигает 90 %.

По схожей схеме образуется привитой сополимер, если исходный полимер содержит в своём составе ненасыщенные звенья (например, каучуки, в том числе сополимерные). Присоединяя присутствующие в системе свободные радикалы, эти макромолекулы приобретают активные центры, способные вызывать полимеризацию мономера M_2 :



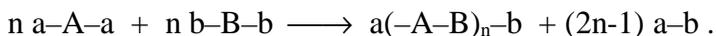
Так же, как в предыдущем случае, радикал R^\bullet может вызывать гомополимеризацию M_2 , и образование привитых цепей осуществляется посредством тех же двух реакций. По сути дела этот метод получения привитых сополимеров представляет собой сополимеризацию мономера M_2 с ненасыщенным исходным полимером.

В принципе точно также при получении привитых сополимеров можно использовать реакции ионной полимеризации, если в полимерных цепях исходного полимера удаётся создать соответствующие активные центры, а выбранный мономер хорошо на них полимеризуется.

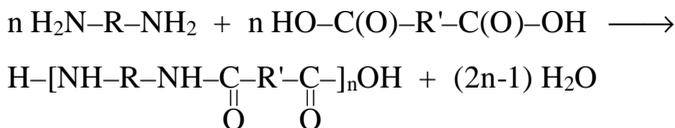
Для прививки боковых цепей можно в роли активных центров использовать функциональные группы в составе исходного полимера. Во многих случаях можно проводить процессы полимеризации или поликонденсации с участием этих групп, присоединять к ним цепи олигомеров, имеющих на концах функциональные группы и т.п. Однако почти во всех случаях образуется немного гомополимера $\sim\sim M_2 \sim\sim$.

3 ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

При поликонденсации полимер образуется в результате взаимодействия функциональных групп исходных соединений. В отличие от полимеризации рост цепи протекает не как цепная реакция с участием активного центра, а как ступенчатая, и на каждом этапе процесса образуются достаточно стабильные продукты с теми же функциональными группами, что и в исходных веществах. В большинстве случаев поликонденсация является реакцией замещения и сопровождается выделением какого-либо низкомолекулярного соединения (чаще всего воды). В общем виде такую реакцию можно представить схемой

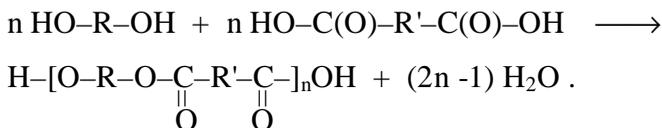


Классическим примером реакции такого типа является полиамидирование (синтез полиамида из диамина и дикарбоновой кислоты):



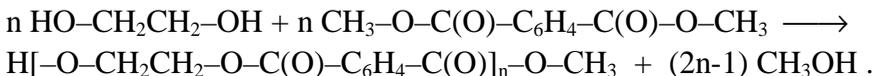
Наиболее известен полимер, получаемый из гексаметилендиамин (R – (CH₂)₆) и адипиновой кислоты (R' – (CH₂)₄), который чаще всего используют в виде волокон (найлон, анидный корд и т.п.).

Аналогично протекает реакция полиэтерификации – синтез сложного полиэфира из двухатомного спирта (диола, или гликоля) и дикарбоновой кислоты:



Сложные полиэфиры на основе алифатических диолов (например, этиленгликоля, диэтиленгликоля, 1,4-бутандиола и т.п.) и дикарбоновых кислот (адипиновой, себаценовой и т.п.) находят применение в качестве исходных продуктов при получении уретановых каучуков.

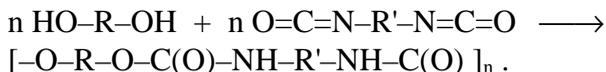
Иногда для синтеза полиэфира применяют реакции перэтерификации. Так, при получении полиэтилентерефталата (ПЭТ) в качестве исходных продуктов используют этиленгликоль и диметиловый эфир терефталевой (*para*-фенилендикарбоновой) кислоты:



ПЭТ является прекрасным волокнообразующим полимером (лавсан, полиэфирные технические нити и корд), а также из него получают пластиковую тару различного назначения.

Из общей схемы реакции и приведённых примеров видно, что в образующейся полимерной цепи звенья различного типа обязательно чередуются, так как однотипные функциональные группы друг с другом реагировать не могут. Кроме того, вследствие выделения низкомолекулярного продукта реакции элементный состав полимера не совпадает с составом исходных веществ, и поэтому последние мономерами не называются.

В некоторых случаях поликонденсация протекает как реакция присоединения, при этом низкомолекулярный продукт реакции не образуется, и состав полимера совпадает с суммарным составом исходных веществ. Примером такой реакции является уретанообразование – получение полиуретанов из диолов и органических диизоцианатов:

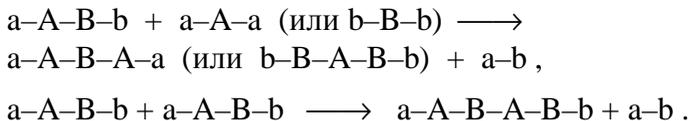


В зарубежной литературе эту реакцию часто называют полиприсоединением, хотя рост цепи происходит по закономерностям поликонденсации.

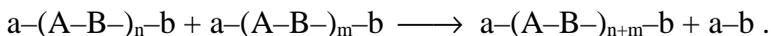
Рассмотрим в общем виде ход образования полимера при реакции замещения, как наиболее типичной. Процесс начинается с взаимодействия исходных веществ и образования димера:



Естественно, что все исходные вещества в димеры не превращаются, и дальнейшее увеличение длины цепи происходит за счёт реакций димеров с исходными продуктами и между собой:

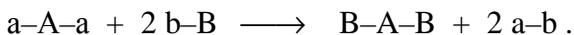


Постепенно исходные вещества исчерпываются, и дальнейшее увеличение молекулярной массы полимера происходит путём взаимодействия ди-, три-, тетра- и прочих n-меров друг с другом:



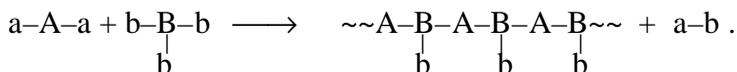
Таким образом, в отличие от полимеризации при поликонденсации увеличение длины цепи происходит не звеньями, а блоками, и молекулярная масса полимера постепенно возрастает в течение всего времени проведения реакции.

При поликонденсации важнейшее значение имеет функциональность применяемых реагентов. Если одно из исходных соединений содержит одну функциональную группу, полимер не получается, так как образующиеся на начальных стадиях процесса продукты не имеют функциональных групп:



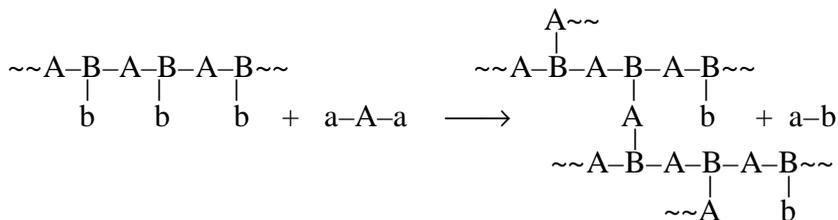
При использовании бифункциональных реагентов образуются макромолекулы линейного строения, так как в растущей полимерной цепи функциональные группы имеются только на концах и возможностей для разветвления молекул нет.

Если хотя бы один реагент имеет более двух функциональных групп (например, три), в конечном итоге образуется полимер сетчатого строения, и такую поликонденсацию часто называют трёхмерной. Реакция протекает в два этапа. На первом – образуются в основном линейные полимерные молекулы, содержащие в цепи функциональные группы:



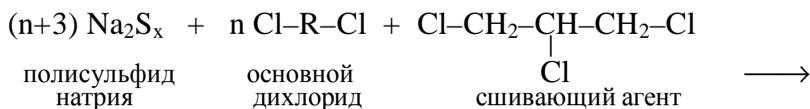
Такие макромолекулы на втором этапе реакции, обычно проводимом при более высокой температуре, могут реагировать с

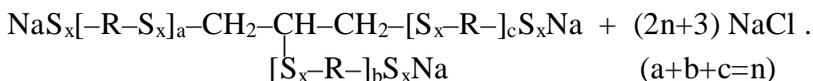
любыми продуктами, содержащими группы другого типа (поэтому полимер называют терморреактивным). В результате сначала происходит разветвление цепей, а затем и их сшивание:



В принципе реакции разветвления и сшивания цепей могут происходить в каждом звене типа В, но по мере их протекания возрастает вязкость материала, диффузия затрудняется, и реакции затухают. Однако при достаточно высоких степенях завершённости реакций плотность цепей сетки становится столь высокой, что полимер оказывается твёрдым и во многих случаях хрупким.

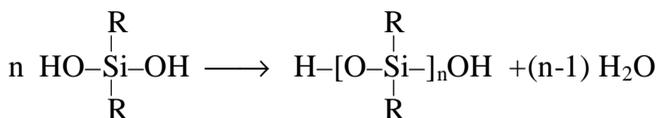
Для эластомеров такие высокие плотности сшивания нежелательны, и регулировать этот параметр можно, добавляя к основному бифункциональному реагенту рассчитанные количества полифункционального (сшивающего агента). Такой вариант поликонденсации применяют при синтезе полисульфидных олигомеров разветвлённого строения путём взаимодействия полисульфида натрия с органическими дигалогенидами, при этом в роли сшивающего агента выступает 1,2,3-трихлорпропан (ТХП):



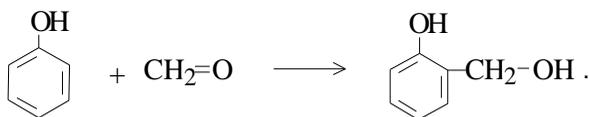


При невысоких дозировках ТХП (например, 2 % мол.) один узел ветвления приходится на 49 звеньев линейного строения, поэтому плотность цепей сетки конечного сетчатого полимера оказывается весьма низкой. Такие полисульфидные олигомеры с концевыми HS-группами широко применяют для получения герметизирующих материалов различного назначения.

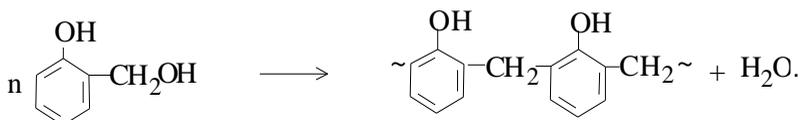
В некоторых реакциях поликонденсации функциональные группы в исходных веществах в явном виде отсутствуют, а образуются по ходу реакции. Например, при получении силиконовых каучуков одним из этапов процесса является синтез полисилоксанов; исходными веществами для этого являются диалкилдихлорсиланы общего вида R_2SiCl_2 (R чаще всего метил). Под действием воды происходит гидролиз продукта, выделяется HCl и образуется диалкилсиландиол $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$, молекулы которого вступают в реакцию поликонденсации, приводящую к образованию полисилоксана и выделению воды:



Функциональность образующихся реакционноспособных продуктов может зависеть от соотношения исходных веществ, что имеет место при получении фенолоформальдегидных олигомеров (смол). В молекуле фенола активными являются три атома водорода (в *орто*- и *пара*-положениях). При эквимольном соотношении фенол:формальдегид в реакции участвует только один атом водорода (в *орто*-положении), в результате чего образуется монометиловое производное фенола:

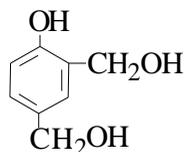


Поликонденсация этих молекул, сопровождающаяся выделением воды, приводит к образованию олигомера линейного строения, не содержащего активных метилольных групп:

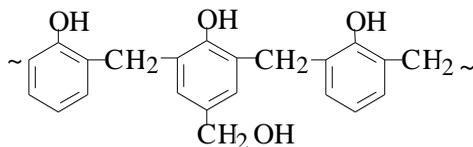


Смолы такого типа называют новолачными, они термопластичны, т.е. при нагревании легко плавятся, хорошо растворяются, но для превращения их в сетчатый полимер необходимо введение какого-либо отвердителя.

При избытке формальдегида наряду с монометилольными производными образуется некоторое количество диметилольных производных фенола (вторая группа находится в *пара*-положении):



При поликонденсации такой смеси продуктов получается линейный полимер, содержащий метилольные группы в полимерных цепях:



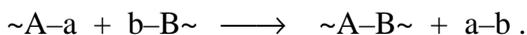
Смолы такого типа называют резольными; они являются термореактивными, так как при нагревании отверждаются за счёт реакций боковых метилольных групп.

Для некоторых целей (например, для вулканизации каучуков) необходимы олигомеры с концевыми метилольными группами, и для их получения неизбежно использование избыт-

ка формальдегида. Чтобы смола оставалась термопластичной, применяют алкилфенолы, в которых алкильный заместитель стоит в *para*-положении. Такие фенолы при любом соотношении реагентов ведут себя как бифункциональные.

Кинетика поликонденсации

При выводе кинетических закономерностей поликонденсации предполагают, что активность функциональных групп не меняется в ходе процесса. Совершенно неважно, принадлежит эта группа исходному соединению или какому-то промежуточному продукту; поэтому можно говорить о реакции функциональных групп друг с другом:



Для упрощения расчётов принимаем, что концентрации обеих функциональных групп в исходный момент времени одинаковы, т.е. $[A]_0 = [B]_0$. Естественно, что при реакции группы исчерпываются синхронно, поэтому их концентрации в любой момент времени тоже одинаковы: $[A] = [B]$. Скорость реакции поликонденсации v , выраженную как уменьшение концентрации любой из функциональных групп в единицу времени, можно представить в следующем виде:

$$v = -d[A]/dt = -d[B]/dt = k \cdot [A] \cdot [B] = k \cdot [A]^2 = k \cdot [B]^2. \quad (25)$$

где k – константа скорости реакции.

Выбрав из этого равенства члены, содержащие только концентрацию одной из групп (например, A), и разделив переменные, получим кинетическое уравнение поликонденсации в дифференциальном виде:

$$-d[A]/[A]^2 = k \cdot dt . \quad (26)$$

После интегрирования в пределах от $t = 0$ до времени t получим основное уравнение кинетики поликонденсации:

$$1/[A] = 1/[A]_0 + k \cdot t . \quad (27)$$

На основе этого уравнения можно вывести ещё ряд зависимостей, описывающих некоторые особенности поликонденсации. Например, зависимость степени превращения функциональных групп (X) от времени:

$$X = ([A]_0 - [A]) / [A]_0 = 1 - [A] / [A]_0 = [A]_0 \cdot k \cdot t / (1 + [A]_0 \cdot k \cdot t) . \quad (28)$$

Аналогично можно получить зависимость от времени числа звеньев в полимерной цепи (P):

$$P = 1 / (1 - X) = 1 + [A]_0 \cdot k \cdot t . \quad (29)$$

Из последнего уравнения видно, что при поликонденсации (в отличие от полимеризации!) длина полимерных цепей по ходу процесса постоянно увеличивается.

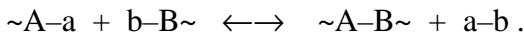
Протекающие при поликонденсации реакции в принципе могут быть обратимыми, и если константу скорости обратной реакции обозначить как k' , то константа равновесия равна

$K_p = k / k'$. В зависимости от величины K_p реакции поликонденсации подразделяют на два типа: равновесные ($K_p < 1000$) и неравновесные ($K_p > 1000$).

Равновесная поликонденсация

Наиболее распространёнными и изученными реакциями равновесной поликонденсации являются полиамидирование (получение полиамидов из диаминов и дикарбоновых кислот) и полиэтерификация (получение сложных полиэфиров из диолов и дикарбоновых кислот).

При равновесной поликонденсации все протекающие в системе реакции являются обратимыми, поэтому наряду с ростом цепи возможны и обратные реакции деструкции полимера. С учётом этого основную реакцию между функциональными группами следует изображать как обратимую:

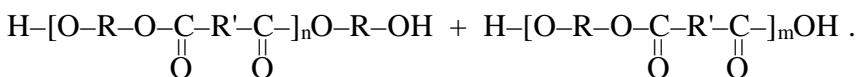
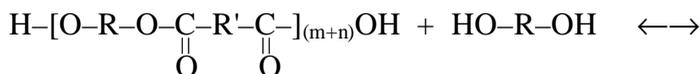


В качестве деструктирующего агента в данном случае выступает образующийся низкомолекулярный продукт реакции, и, если это вода, реакцию можно назвать гидролизом.

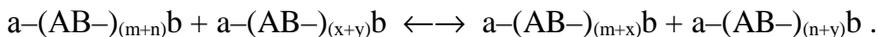
Распад связей в макромолекулах полимера могут вызывать любые вещества, содержащие те же функциональные группы (в том числе, исходные соединения):



В зависимости от природы участвующей в реакции группы их можно назвать аминолизом (а – аминогруппа), алкоголизом (а – гидроксильная группа), или ацидолизом (а – карбоксильная группа). Это даёт возможность снижать молекулярную массу полимера при его обработке одним из исходных реагентов. Например, в случае полиэфира можно провести реакцию с гликолем:



Кроме того, возможны обменные реакции типа переамирирования или переэтерификации, протекающие между полимерными цепями:



Чаще всего такие реакции наблюдаются между макромолекулами различной длины, например, при $(m+n) > (x+y)$. В результате реакции происходит некоторое усреднение молекулярных масс, т.е. $(m+x) \approx (n+y)$.

Поскольку все функциональные группы имеют одинаковую реакционную способность, все реакции протекают по законам случая, и как следствие молекулярно-массовое распределе-

ние полимера часто оказывается близким к наиболее вероятному ($M_w/M_n \approx 2$).

Реакции равновесной поликонденсации проводят либо в расплаве, либо в растворе. В первом случае температура процесса достаточно велика (около 200°C), для того чтобы исходные соединения и образующийся полимер находились в расплавленном состоянии. При этом низкомолекулярный продукт реакции (чаще всего вода) отгоняется из зоны реакции, и для более полного её удаления на заключительных этапах процесса желательно снижать давление (вакуумный период). При столь высоких температурах неизбежны процессы окисления продуктов, поэтому полимеры часто имеют тёмную окраску. При поликонденсации в растворе используют растворители, инертные по отношению к применяемым реагентам, не смешивающиеся с водой, но дающие с ней азеотропную смесь (например, толуол). Процесс проводят при температуре кипения растворителя, при этом выделяющаяся вода удаляется из зоны реакции вместе с парами растворителя. По мере уменьшения количества выделяющейся воды парциальное давление её паров в смеси снижается, что приводит к более полному её удалению (так как равноценно созданию вакуума).

В обоих случаях процесс поликонденсации протекает в гомогенной среде, поэтому большую роль играет соотношение применяемых реагентов. Допустим, что один из реагентов (А) взят в избытке; тогда в условиях полного исчерпания функциональных групп реакцию можно записать в следующем виде:

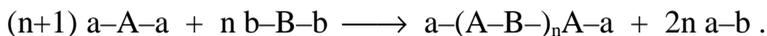


Схема показывает предельное число звеньев в цепи: $P = 2n+1$. Коэффициент эквивалентности \mathcal{E} , представляет собой отношение количеств реагентов: $\mathcal{E} = n / (n+1)$. Тогда максимальное число звеньев в цепи можно выразить через этот коэффициент:

$$P = 2n+1 = (1+\mathcal{E})/(1-\mathcal{E}) . \quad (30)$$

На рис. 6 показаны зависимости степени полимеризации от избытка одного из реагентов (кривые 1 и 1').

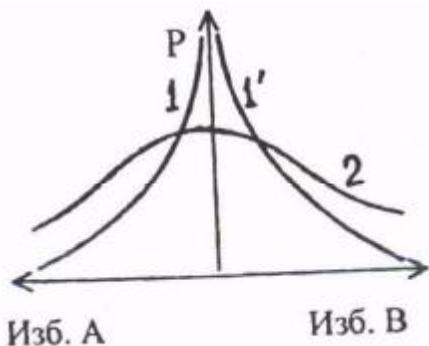


Рис. 6. Влияние соотношения реагентов на молекулярную массу полимера при поликонденсации в расплаве или растворе:
1, 1' — по уравнению 30;
2 — практически.

Хорошо видно, что чем ближе соотношение реагентов к эквимольному, тем выше молекулярная масса образующегося полимера, и при $\mathcal{E} = 1$ теоретически она должна стать бесконечно большой. Реально зависимость оказывается значительно более полой (кривая 2), но всё равно при эквимольном соотношении достигается максимальная молекулярная масса.

Приведенные зависимости показывают, что по каким-то причинам рост цепи не может происходить бесконечно, а прекращается при сравнительно невысоких молекулярных массах (при равновесной поликонденсации трудно получить полимеры с молекулярной массой более 15 тыс.). Эти причины можно подразделить на физические и химические.

Если в реакционной системе имеются функциональные группы обоих типов, продолжение реакции в принципе возможно, но рост цепи прекращается по физическим причинам. Это может быть установление химического равновесия в системе или существенное повышение вязкости, затрудняющее контакт функциональных групп, и т.п. Изменением условий реакции (например, повышением температуры) препятствия такого

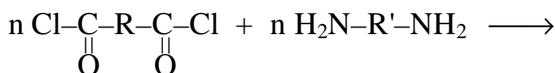
рода можно частично преодолеть и несколько повысить молекулярную массу полимера.

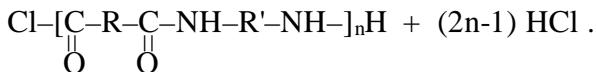
Под химическими причинами понимают такие, когда дальнейшая реакция вообще становится невозможной, что чаще всего связано с исчерпанием функциональных групп какого-либо типа. Конкретных причин может быть много: ошибка при дозировке реагентов, отгонка одного из исходных веществ вместе с низкомолекулярным продуктом реакции, термическая деструкция функциональных групп при высоких температурах процесса, наличие в реагентах монофункциональных примесей и др.

Неравновесная поликонденсация

При неравновесной поликонденсации реакция образования полимера протекает как необратимая. Это возможно в процессах, где обратная реакция в принципе невозможна (например, при получении полисульфидных полимеров или фенолоформальдегидных смол), или в тех случаях, когда в данных условиях проведения процесса обратная реакция протекает с очень невысокой скоростью и константа равновесия оказывается больше 1000.

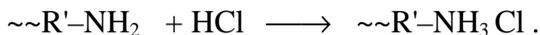
Наиболее характерными реакциями такого типа являются реакции получения полиамидов и полиэфиров, однако в отличие от равновесных процессов, в этих реакциях используют не дикарбоновые кислоты, а их дигалоидангидриды (чаще всего дихлорангидриды – ДХА). Например, синтез полиамида протекает по следующей схеме:



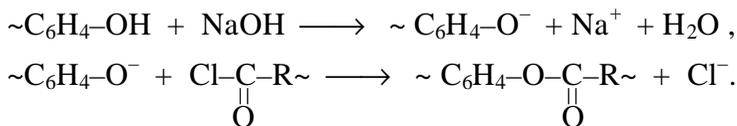


Аналогично протекает реакция полиэтерификации, однако в качестве диолов более эффективно использование ароматических продуктов (дифенолов).

Образующийся в реакции низкомолекулярный продукт (HCl) необходимо дезактивировать (связывать), и для этого в реакционную смесь вводят вещества основного характера (NaOH, Na₂CO₃ и т.п.), являющиеся акцепторами хлороводорода. При недостаточном количестве щелочного агента происходит неполное связывание HCl, что приводит к замедлению поликонденсации и снижению молекулярной массы полимера. В случае синтеза полиамидов это связано с дезактивацией аминогрупп в результате их взаимодействия с хлороводородом с образованием соли:



При получении полиэфиров вначале под действием щелочного агента происходит ионизация фенольных групп, и реакция с галлоидангидридом (образование полимера) протекает в форме ионов:



Поэтому недостаток щелочного агента также приводит к уменьшению концентрации реакционноспособных групп.

Однако негативное влияние на процесс оказывает и избыток щелочного агента, так как в этом случае возрастает вероятность реакции деструкции хлорангидридной группы:



Дигалоидангидриды намного активнее соответствующих дикарбоновых кислот, поэтому реакции неравновесной поликонденсации можно проводить при достаточно низких температурах (обычно при комнатной). Возможно проведение процессов в растворе или эмульсии, когда реагенты находятся в одной фазе. Но наиболее эффективно такие реакции протекают в гетерогенных системах, когда реагенты находятся в разных фазах, и реакция протекает в тонком слое на границе раздела фаз. Например, в системах жидкость - жидкость одну фазу (органическую) составляет раствор ДХА в инертном растворителе, не смешивающимся с водой; другая фаза (водная) представляет собой водный раствор диамина (или дифенола) и щёлочи (или щелочной соли):

<u>органическая фаза</u> растворитель, дихлорангидрид дикарбоновой кислоты	<u>водная фаза</u> вода, диамин (или дифенол), NaOH, Na ₂ CO ₃ и т.п.
---	--

При смешении растворов полимер образуется в тонком межфазном слое, и его надо постоянно удалять, чтобы обновлять поверхность контакта фаз. Концентрации реагентов в зоне реакции определяются только скоростями их диффузии в граничный слой, поэтому ход реакции не зависит от объёмного соотношения фаз, и следовательно, от мольного соотношения реагентов. Однако такие факторы, как температура, концентрации растворов и другие, способные повлиять на скорость диффузии, конечно, сказываются на получении полимера.

При поликонденсации на границе раздела фаз жидкость - газ применяют достаточно летучие дигалоидангидриды, которые при температуре проведения реакции являются газообразными (достаточно летучими). Из дихлорангидридов наиболее летучим, доступным и изученным является дихлорангидрид

угольной кислоты $\text{Cl}-\text{C}(\text{O})-\text{Cl}$, более известный как фосген. При проведении реакции через жидкую фазу, представляющую собой водный раствор щелочного агента и диамина (или дифенола), продувают газообразный дигалоидангидрид (иногда разбавленный инертным газом). Полимер образуется на поверхности пузырьков газа, поэтому эффективность процесса существенно зависит от их суммарной поверхности.

4 РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Как любые химические вещества, высокомолекулярные соединения способны вступать в различные химические реакции. В зависимости от характера протекания реакций их подразделяют на два типа:

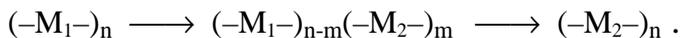
1. Полимераналогичные превращения – это реакции, в которых реагирующей единицей является звено полимерной цепи; при этом изменяются состав или строение звеньев, но их число в цепи, т.е. степень полимеризации, не меняется.

2. Макромолекулярные реакции, в которых реагирующей единицей является вся макромолекула; при этом химический состав полимера практически сохраняется, так как в реакцию вступает очень малое число звеньев, но сильно меняется степень полимеризации.

Во многих случаях реакции протекают самопроизвольно под действием различных внешних воздействий на полимер (чаще всего такие реакции оказываются нежелательными). Однако иногда различные химические превращения проводят целенаправленно для изменения состава или строения полимера (вплоть до получения нового), что позволяет менять его свойства в желаемом направлении.

4.1 Полимераналогичные превращения

В общем виде реакцию, протекающую в звеньях полимерных цепей и приводящую к превращению звеньев M_1 в звенья M_2 , можно представить следующим образом:



Очевидно, что на промежуточных стадиях процесса, когда степень превращения далека от 100 %, продукт реакции представляет собой сополимер, содержащий звенья обоих типов. Обычно при модификации полимеров процесс на этом останавливают, причём степень превращения звеньев может быть различной (от 5 до 50 %).

При высоких степенях превращения можно говорить о получении нового полимера, построенного из звеньев типа M_2 и практически не содержащего звеньев исходного вида.

Реакции полимераналогичных превращений желательно проводить в растворах, чтобы облегчить контакт реагентов, а также при возможно более низких температурах и в инертной среде, чтобы исключить побочные деструктивные процессы.

Тот факт, что реагирующие звенья соединены в полимерную цепь, приводит к некоторым отличиям полимераналогичных превращений от подобных реакций в низкомолекулярных веществах. Основные из них следующие:

- *Влияние цепи.* Наличие химических связей между реагирующими звеньями приводит к значительному снижению их подвижности в реакционной среде, что может существенно замедлить процесс. Кроме того, в ряде случаев это может оказывать влияние на реакционную способность групп, участвующих в реакции. Так, двойная связь в звеньях 1,4-полибутадиена менее активна, чем в бутиле-2 ($CH_3-CH=CH-CH_3$), являющемся низкомолекулярным аналогом такого звена. Это можно объяснить некоторой делокализацией электронного облака двойной связи вдоль полимерной цепи, что приводит к снижению её активности.

- *Эффект соседнего звена.* На реакционную способность звена полимерной цепи определённое влияние оказывает строение соседних звеньев, что нехарактерно для низкомолекулярных соединений. Рассмотрим возможные случаи. Реагирующее звено M_1 может иметь с обеих сторон звенья такого же типа, тогда константу скорости реакции обозначим как K_1 :



Реагирующее звено может иметь с одной стороны звено исходной структуры M_1 , а с другой – уже прореагировавшее M_2 , и, наконец, с обеих сторон могут стоять звенья типа M_2 :

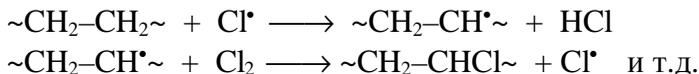


В зависимости от соотношения констант влияние соседних звеньев оказывается различным. В случае если $K_1=K_2=K_3$, эффект соседнего звена не проявляется, все звенья M_1 имеют одинаковую реакционную способность, и реакция протекает по закону случая, достигая высоких (но не 100 %) степеней превращения. Если $K_1 < K_2 < K_3$, по мере протекания процесса реакция ускоряется, и достаточно быстро достигается 100%-ное превращение. В противоположном случае, когда $K_1 > K_2 > K_3$, реакция постепенно замедляется, и высоких степеней превращения достичь не удаётся.

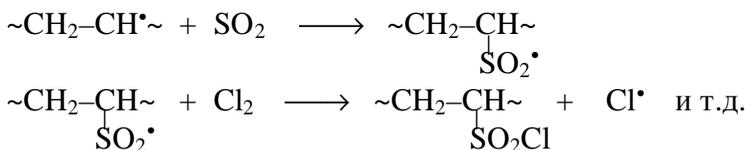
- *Влияние растворителя.* Полимеры различного строения по-разному растворяются в растворителях, поэтому возможны варианты, когда по мере протекания реакции полимер начинает растворяться лучше или хуже. С целью более полного завершения реакции желательно выбирать растворитель, хорошо растворяющий конечный полимер, в противном случае при высоких степенях превращения полимер может перестать растворяться, выпадет в осадок, и реакция прекратится.

Кроме того, макромолекулы в растворах склонны к ассоциации, поэтому наиболее быстро реагируют звенья, находящиеся на поверхности ассоциата. В результате отдельные мак-

этилен в растворе обрабатывают хлором и сернистым ангидридом (SO₂) в присутствии источника свободных радикалов (пероксиды или облучение). Протекают цепные реакции хлорирования и сульфохлорирования в этиленовых звеньях:



В результате этой цепной реакции в цепи образуются винилхлоридные звенья:



Это направление цепной реакции приводит к образованию в цепи звеньев винилсульфохлорида.

Получаемый в конечном итоге сополимер содержит три типа звеньев, соотношение которых зависит от количеств взятых для реакции хлора и сернистого газа. Наиболее распространённые марки промышленного ХСПЭ содержат 26÷29 % мас. хлора и 1,3÷1,7 % мас. серы. Если пересчитать эти данные в мольное соотношение звеньев, получается содержание звеньев винилхлорида 27÷31,5 % и звеньев винилсульфохлорида – 1,6÷2,2 %. Таким образом, не менее двух третей звеньев цепи составляют исходные этиленовые звенья, и поэтому процесс следует считать одним из путей химической модификации полиэтилена.

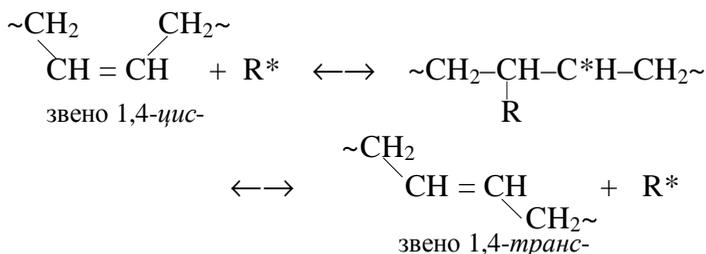
Модификация каучуков

Большинство каучуков являются полимерами или сополимерами ненасыщенными, поэтому большинство изученных процессов их химической модификации связано с реакциями, протекающими по двойной связи. Первоначально такие реакции исследовали на примере натурального каучука, и некоторые его

производные в своё время находили промышленное применение. Понятно, что подобные реакции могут протекать в любом синтетическом каучуке, и это учитывают при разработке технологии их получения.

Наибольший интерес представляют следующие реакции в ненасыщенных эластомерах:

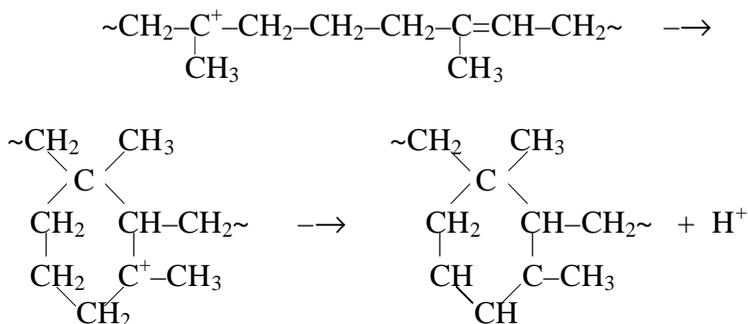
Цис-транс-изомеризация. Реакция может проходить в присутствии источника активных центров – свободных радикалов или ионов (R^*), которые способны обратимо присоединяться-отщепляться по двойной связи:



Так как структура 1,4-*транс*- термодинамически устойчивее, при установлении равновесия в полимере будут преобладать звенья именно этого строения. Подобная самопроизвольная реакция может приводить к постепенному ухудшению микроструктуры синтетических 1,4-*цис*-полибутадиена или 1,4-*цис*-полиизопрена при хранении, если в них могут образовываться активные центры. Поэтому в процессах выделения каучуков важную роль играет дезактивация катализатора и полное удаление его остатков из полимера.

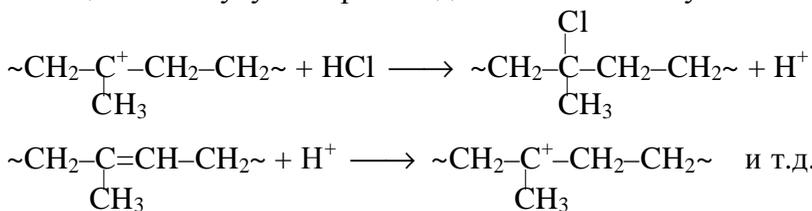
Циклизация. Эта реакция по сути также является изомеризацией, так как химический состав полимера при этом не меняется. Реакция протекает по катионному механизму и напоминает побочную реакцию циклизации при катионной полимеризации диеновых углеводов: катион, образовавшийся в по-

лимерной цепи, реагирует с двойной связью соседнего звена. Образовавшийся шестичленный цикл содержит активный центр и может реагировать со следующей двойной связью, формируя последовательность циклических звеньев. Однако чаще происходит обрыв кинетической цепи с отщеплением протона, и пара изопреновых звеньев превращается в звено, содержащее цикл:



Продукт такой модификации натурального каучука (циклокаучук) в своё время находил применение в производстве клеев, красок и т.п. материалов.

Гидрохлорирование. Присоединение хлороводорода к ненасыщенным каучукам происходит по катионному механизму:

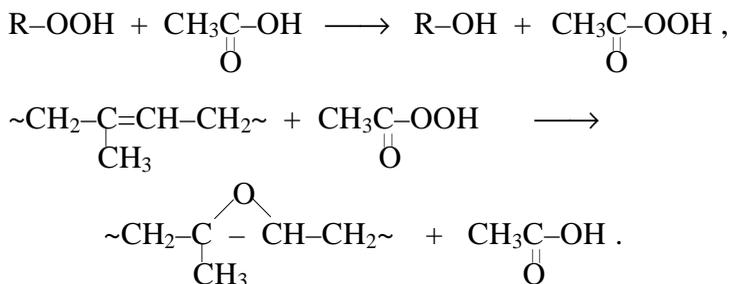


Наличие в полимерных цепях катионных активных центров делает возможным протекание побочной реакции циклизации. Такой полимер на основе натурального каучука в своё время производили под названием "гидрохлорид каучука" и из него получали плёнки для упаковки пищевых продуктов.

Галогенирование. При взаимодействии ненасыщенных каучуков с галогенами (чаще всего с хлором) происходят различные реакции. Процесс начинается с замещения подвижных атомов водорода на хлор, что сопровождается образованием HCl; затем начинаются параллельные реакции гидрохлорирования и присоединения хлора по двойной связи; нельзя исключить и возможности циклизации. Конечный полимер имеет сложное химическое строение, и такой продукт на основе натурального каучука (хлоркаучук) содержит 66÷68 % мас. хлора, но сохраняет растворимость, поэтому его применяли для получения лаков и красок.

Возможно галогенирование каучуков, содержащих малое количество ненасыщенных звеньев, таких как бутилкаучук (БК). Хлорбутилкаучук (ХБК) и бромбутилкаучук (ББК) характеризуются более высокими скоростями вулканизации, и резины на их основе имеют ряд преимуществ по сравнению с вулканизатами БК.

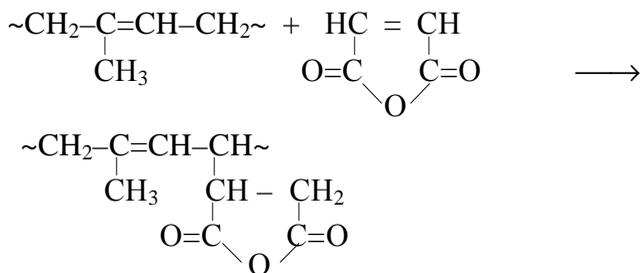
Эпоксидирование. Присоединение кислорода по двойной связи с образованием эпоксидной группы происходит при каталитическом взаимодействии каучука с органической надкислотой (например, надуксусной), образующейся непосредственно в реакционной массе из кислоты и органического гидропероксида:



Подобная модификация синтетического изопренового каучука СКИ-3 позволяет несколько улучшить его свойства, но практи-

ческого воплощения не получила. Более эффективным оказалось эпоксидирование натурального каучука непосредственно в латексе. Выпускаемые в промышленном масштабе продукты с различной степенью превращения (до 50 % звеньев) проявляют свойства, нехарактерные для НК, и могут быть применены вместо некоторых каучуков специального назначения.

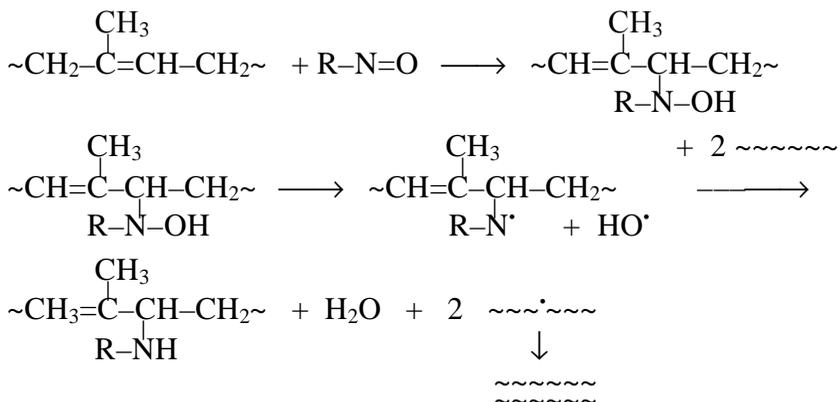
Реакции с малеиновым ангидридом. Малеиновый ангидрид является весьма реакционноспособным соединением и может вступать в разнообразные реакции с ненасыщенными полимерами. При соблюдении определённых условий проведения процесса происходит реакция присоединения с участием подвижного водородного атома ненасыщенного звена:



При проведении реакции при температурах до 120°C могут быть получены продукты линейного строения, по свойствам превосходящие исходный СКИ-3. Однако при более высоких температурах происходит структурирование полимера, и технологические свойства каучука ухудшаются. Кроме того, малеиновый ангидрид является весьма токсичным соединением. По этим причинам модификация СКИ-3 малеиновым ангидридом в промышленном масштабе не применяется.

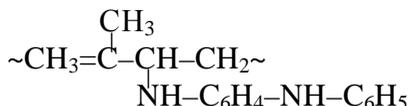
Реакции с нитрозосоединениями. Взаимодействие ненасыщенных каучуков с нитрозосоединениями (R-N=O) происходит по сложному механизму. В наиболее простом виде процесс можно рассматривать как присоединение реагента к полимерной цепи с участием подвижного водородного атома. Получен-

ный продукт содержит очень слабую ковалентную связь азот-кислород, гомолитический распад которой приводит к образованию двух свободных радикалов. Радикалы отнимают по одному атому водорода от новых полимерных цепей, превращая их в свободные радикалы, рекомбинация которых приводит к разветвлению макромолекул:



Таким образом, в конечном итоге модификация нитрозо-соединениями приводит к некоторому повышению молекулярной массы каучука и разветвлённости его макромолекул, а также появлению в них вторичных аминогрупп.

Наибольшее практическое значение имеет модификация синтетического каучука СКИ-3 *para*-нитрозодифениламином ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{O}$). При его использовании к полимерной цепи оказываются присоединёнными фрагменты фенил-*para*-фенилендиамина, которые обладают свойствами эффективного противостарителя:

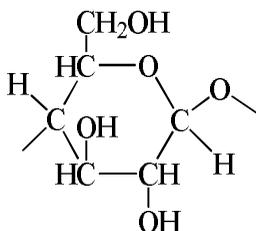


Будучи химически присоединённым к полимерным цепям, такой противостаритель не может быть удалён из полимера никакими внешними воздействиями, что повышает длительность его защитного действия. Модифицированный таким образом каучук выпускают под названием СКИ-3-01.

Реакции на основе целлюлозы

Целлюлоза представляет собой природный полимер, относящийся к классу полисахаридов. Повторяющееся звено этого полимера имеет строение:

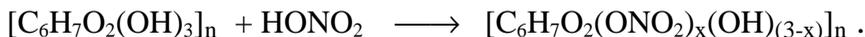
В более сжатом виде макромолекулу целлюлозы можно записать так $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$.



Самая чистая целлюлоза содержится в волокнах хлопчатника (97-98 %), перед химической переработкой её очищают, доводя содержание полимера в сырье до 99,8 %.

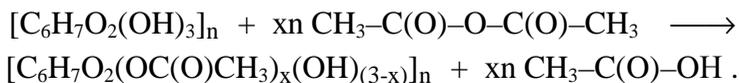
Каждое звено макромолекулы целлюлозы содержит три гидроксильных группы, поэтому большинство химических превращений целлюлозы связано с реакциями этих групп.

Нитраты целлюлозы. Сложные эфиры целлюлозы и азотной кислоты были первыми искусственными полимерами, выпускаемыми в промышленном масштабе. При взаимодействии очищенной и высушенной целлюлозы с азотной кислотой происходит этерификация гидроксильных групп, причём степень замещения может быть различной:



В зависимости от степени замещения x нитраты целлюлозы различаются по свойствам и областям применения. При $x = 1,8 \div 2,3$ продукт называют коллоксилином и он применяется для производства целлулоида, плёнок, лаков, эмалей и т.п. Более высокие степени замещения ($x = 2,3 \div 2,8$) характерны для пироксилинов, составляющих основу большинства бездымных порохов, динамитов и других взрывчатых веществ.

Ацетаты целлюлозы. Сложные эфиры целлюлозы и уксусной кислоты получают при использовании в качестве ацетилирующего агента уксусного ангидрида. Первоначально образуется продукт с почти полной степенью замещения (триацетат целлюлозы, $x = 2,9 \div 2,95$):

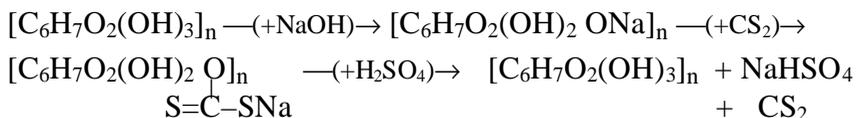


Триацетат целлюлозы является прекрасным плёнообразующим полимером. Плёнки обладают высокой прозрачностью и способностью пропускать ультрафиолетовые лучи. Их применяют в качестве основы при изготовлении фото-, кино-, рентгеновской и других плёнок, а также в сельском хозяйстве для укрытия парников и теплиц.

Частичное омыление триацетата целлюлозы водным раствором уксусной кислоты позволяет снизить степень замещения до $2,3 \div 2,6$. Такой полимер используют для получения искусственных волокон (ацетатный шёлк), применяемых в основном для изготовления разнообразных трикотажных изделий и тканей для лёгкой промышленности.

Вискозные волокна и целлофан. Получение этих полимерных материалов на основе целлюлозы протекает в несколько этапов. Вначале при обработке исходного полимера водным раствором едкого натра получают так называемую щелочную целлюлозу. При взаимодействии её с сероуглеродом образуется ксантогенат целлюлозы, особенностью которого является способность растворяться в водных щелочных средах. Из такого

раствора (вискозы) можно формовать вискозное волокно любой структуры, продавливая раствор через фильеру в ванну с серной кислотой. При выдавливании раствора через щель получают плёнку любой заданной толщины (целлофан). В обоих случаях восстанавливается химическое строение исходной целлюлозы, и описанные превращения можно представить схемой



Вискозные волокна находят применение в лёгкой промышленности и для производства технических тканей, корда, шнуров.

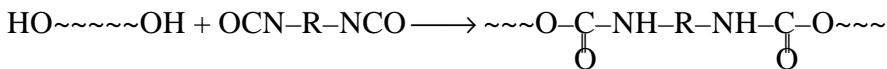
4.2 Макромолекулярные реакции

Макромолекулярные реакции, сопровождающиеся увеличением степени полимеризации, могут протекать как линейное удлинение полимерных цепей или как структурирование полимера, приводящее к образованию межмолекулярных химических связей и превращению линейного полимера в сетчатый. Все реакции, при которых степень полимеризации снижается, можно считать деструкцией полимера.

Линейное удлинение цепей

Реакции, в которых происходит увеличение молекулярной массы полимера без образования химических связей между макромолекулами, встречаются в химии полимеров сравнительно редко. Обычно так протекают реакции по концевым функциональным группам олигомеров, если оба применяемых реагента бифункциональны (так же, как при поликонденсации).

Примером такой реакции является получение уретановых каучуков при взаимодействии олигомеров с концевыми гидроксильными группами и органических диизоцианатов:



Для получения каучукоподобного полиуретана необходимо, чтобы исходный олигомер имел достаточно гибкие цепи (например, простые или сложные олигоэферы, простые углеводородные цепи) и молекулярную массу порядка 1÷3 тысяч. Конечный уретановый каучук имеет молекулярную массу значительно выше (около 40÷50 тысяч), но сохраняет растворимость, способность перерабатываться обычными приёмами полимерных технологий, что свидетельствует об отсутствии межмолекулярных химических связей. Уретановые каучуки такого типа называют вальцуемыми и вулканизуют их различными методами.

Реакции структурирования

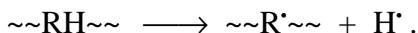
Высокоэластические конструкционные материалы в большинстве случаев являются сетчатыми полимерами, однако в процессах синтеза получать сразу сетчатые полимеры нецелесообразно, так как они не растворяются и не плавятся и их невозможно перерабатывать обычными методами полимерной технологии. Поэтому структурирование полимеров осуществляют на заключительных стадиях переработки, когда изделию уже придана необходимая форма.

Традиционным путём получения сетчатых эластомеров (резин) является вулканизация каучуков – достаточно высокомолекулярных полимеров с линейными или слаборазветвленными макромолекулами. Известны различные методы вулканизации, как общие (применимые ко всем каучукам), так и частные – характерные для каучуков (или группы каучуков) определённого типа.

В последние годы быстро развивается так называемая олигомерная технология, когда сетчатый полимер образуется

при реакциях отверждения олигомеров по концевым функциональным группам. И так как олигомерные композиции имеют консистенцию вязких жидкостей, их переработка связана со значительно меньшими энергетическими затратами.

Радиационная вулканизация. Этот способ вулканизации является универсальным и не требует введения в полимер никаких вулканизирующих агентов. Чаще всего реакция протекает по радикальному механизму, и при действии излучения высокой энергии на полимер ($\sim\sim\text{RH}\sim\sim$) происходит гомолитический распад связи углерод–водород:



Радикалы $\text{H}\cdot$ могут либо рекомбинировать с образованием молекулярного водорода, либо вступать в реакции переноса цепи:

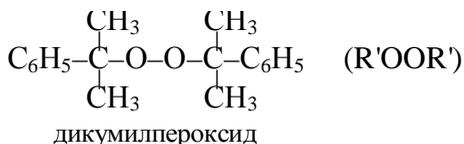


Рекомбинация полимерных радикалов приводит к образованию межмолекулярной связи углерод–углерод:

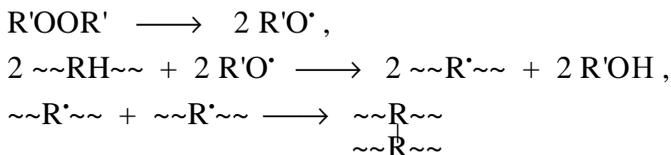


При радиационной вулканизации выделяется водород, поэтому во избежание образования пор в материале процесс необходимо проводить медленно, чтобы водород успевал диффундировать из внутренних слоёв изделия.

Вулканизация пероксидами. Органические пероксиды могут вулканизовать практически все каучуки. В качестве вулканизирующих агентов применяют пероксиды со сравнительно высокими температурами распада, например пероксид диизопропилбензола (дикумилпероксид) и др.



При температуре вулканизации (обычно 160÷180°C) пероксид гомолитически распадается на два свободных радикала, которые вступают в реакцию переноса цепи с макромолекулами полимера, образуя в них радикальные активные центры. Рекомбинация последних приводит к возникновению межмолекулярной химической связи углерод–углерод:



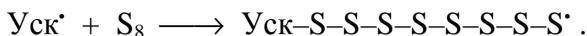
При пероксидной вулканизации образуются продукты распада пероксида, часто обладающие неприятным запахом, что является недостатком метода. Кроме того, при радиационной и пероксидной вулканизации сетчатая структура формируется только связями С–С, значительная прочность и малая гибкость которых не способствуют проявлению эластомером высоких физико-механических показателей.

Вулканизация серой. Серная вулканизация применима только к ненасыщенным каучукам, но, поскольку большинство каучуков содержат в своих макромолекулах ненасыщенные группы, этот способ вулканизации является в настоящее время наиболее массовым. Для быстрого и эффективного структурирования каучука серой необходимо введение ускорителей вулканизации, в качестве которых можно использовать многие вещества (чаще всего органические).

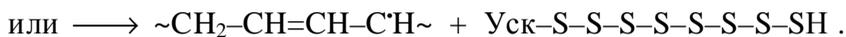
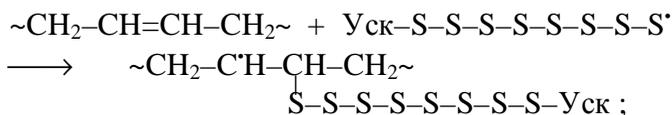
Молекулы серы, применяемой в качестве вулканизирующего агента, представляют собой достаточно устойчивые циклические структуры, состоящие из восьми атомов (S_8), поэтому без ускорителей вулканизация протекает медленно и не обеспечивает высокого качества резин.

Главной функцией ускорителя является образование свободных радикалов в системе, которые при взаимодействии с серой разрывают цикл, что значительно облегчает дальнейшие реакции серы с каучуком. Кроме того, они активно участвуют в формировании сетчатой структуры, что делает возможной вулканизацию каучуков только ускорителями (без серы).

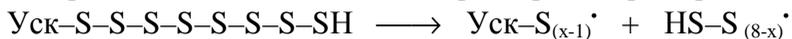
Процесс начинается с распада молекулы ускорителя на свободные радикалы Уск \cdot , при реакции которых с серой образуется так называемый действительный агент вулканизации (ДАВ):



Взаимодействие ДАВ с ненасыщенным каучуком (например, бутадиеновым) возможно двумя основными путями: как присоединение по двойной связи или как перенос активного центра на макромолекулу за счёт подвижного водородного атома в аллильном положении:



Полисульфидные цепочки могут гомолитически распадаться на свободные радикалы по любой связи сера-сера, например:

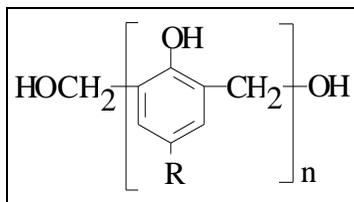


Аналогично происходит распад полисульфидных цепочек в продуктах присоединения ДАВ к макромолекулам. Образовавшиеся радикалы с числом атомов серы меньше восьми способны вступать в те же реакции, что и исходный ДАВ. В результате подобных реакций в системе могут присутствовать полимерные радикалы различных типов – с неспаренным электроном на атоме углерода, или на атоме серы, или на конце полисульфидной цепочки из нескольких атомов серы.

Рекомбинация этих радикалов в различных сочетаниях приводит к образованию межмолекулярных химических связей различной природы: углерод–углерод, углерод–сера–углерод (моносulfидная), углерод–полисульфидная цепочка–углерод. На конечном этапе вулканизации происходит перегруппировка различных полисульфидных связей до установления какого-то равновесного их соотношения. В конечном сетчатом полимере имеется достаточно широкий набор межмолекулярных связей различной энергии (C–C, C–S–C, C–S–S–C, C–S_n–C и др.), что обеспечивает высокие прочностные свойства материала.

Вулканизация алкилфенолоформальдегидными смолами.

Для вулканизации ненасыщенных каучуков часто используют алкилфенолоформальдегидные смолы (АФФС), представляющие собой бифункциональные олигомеры с концевыми метилольными группами:



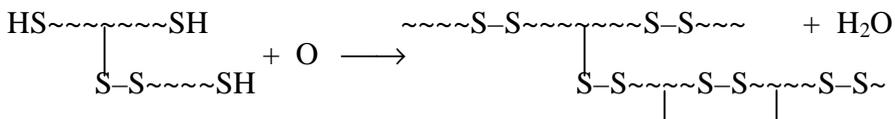
Взаимодействие АФФС с ненасыщенным полимером может протекать как конденсация с участием подвижного водородного атома полимерной цепи, при этом выделяется вода и образуется связь углерод–углерод:

дифенолами). Бутадиен-нитрильные каучуки хорошо вулканизируются в результате реакций присоединения алкилфенолоформальдегид-ных смол к нитрильным группам. Карбоксилатные каучуки (например, сополимеры бутадиена, стирола и метакриловой кислоты) можно вулканизовать оксидами двухвалентных металлов. Каучуки, содержащие винилпиридиновые звенья, эффективно структурируются эпоксидными или фенолоформальдегидными смолами, а также органическими диалогенидами.

Подобных примеров можно привести много, но принцип подбора вулканизирующего агента во всех случаях одинаков. При этом нужно иметь в виду следующее: реакция вулканизирующего агента с функциональными группами каучука должна приводить к образованию химической связи между макромолекулами; реакция должна проходить при достаточно высоких температурах, чтобы структурирование не начиналось в процессах приготовления и формования резиновых смесей.

Отверждение олигомеров. Для получения полимера сетчатого строения на основе олигомера необходимо, чтобы последний содержал концевые функциональные группы. В ряде случаев для отверждения олигомера не требуется введения дополнительного реагента, а образование сетчатой структуры происходит за счёт функциональных групп, содержащихся в макромолекулах. Такие олигомеры называют терморезактивными (например, фенолоформальдегидные смолы резольного типа).

Однако чаще всего отвердитель требуется, и его молекулы должны содержать группы, способные реагировать с функциональными группами олигомера. При этом желательно, чтобы протекала реакция присоединения, не сопровождающаяся выделением каких-либо низкомолекулярных продуктов. Однако возможны и реакции замещения, но при этом необходимо процесс проводить так, чтобы образующийся низкомолекулярный продукт реакции успевал диффундировать из массы изделия, дабы не получить пористый продукт.



Как видно, в этом варианте все характеристики получаемого сетчатого полимера определяются олигомером – его разветвлённостью и молекулярной массой.

Интересным вариантом образования сетчатых полимеров является взаимное отверждение олигомеров, но как всегда при этом необходимо, чтобы в молекулах одного из них было более двух функциональных групп. Примером такой системы являются тиокол-эпоксидные герметики, получаемые на основе упомянутых выше полисульфидных олигомеров (средняя функциональность молекул около 3) и эпоксидной смолы. Поскольку меркаптогруппа тиокола содержит подвижный водородный атом, она может вступать в реакцию присоединения с эпоксидной группой смолы (аналогично с описанной выше реакцией амина), что приводит к образованию сетчатого полимера.

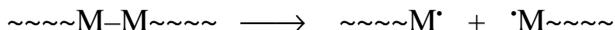
Вообще, параметры образующихся трёхмерных структур значительно легче регулировать при отверждении олигомеров, чем при вулканизации каучуков, поэтому именно отверждение олигомеров рассматривают как перспективный путь формирования регулярных сеток.

Реакции деструкции

Реакции деструкции полимерных цепей чаще всего являются нежелательными, но иногда их проводят целенаправленно – для снижения молекулярной массы (пластикация каучуков, синтез олигомеров), утилизации отходов и т.д. Реакции протекают при действии на полимер каких-либо внешних факторов, и в зависимости от типа воздействия существуют различные виды деструкции: механическая, термическая, окисли-

тельная, радиационная, фотохимическая, гидролитическая и т.д. Во многих случаях на изделие из полимера действует целый комплекс внешних воздействий, и в чистом виде тот или иной вид деструкции обычно встречается только при лабораторных исследованиях. Рассмотрим некоторые наиболее общие реакции.

Механодеструкция. Напряжения, возникающие в полимерных цепях при действии на полимер интенсивных механических нагрузок, могут превысить прочность химической связи, и она гомолитически распадается на два свободных радикала:



Чаще всего такие условия создаются при обработке полимеров или композиций на их основе на смесительном или формующем оборудовании (вальцы, каландры, экструдеры и т.п.). В присутствии кислорода воздуха эти макрорадикалы окисляются до стабильных продуктов, что делает невозможной их рекомбинацию. Естественно, это приводит к снижению молекулярной массы полимера (для каучуков это явление называют механической пластикацией).

Наиболее легко разрывы связей происходят в макромолекулах наибольшей длины, так как их невысокая подвижность не позволяет выходить из-под действия нагрузки. По мере снижения молекулярной массы подвижность цепей повышается, и соответственно снижается вероятность их распада. Поэтому механодеструкция в начале процесса протекает с высокой скоростью, затем начинает замедляться, и при какой-то равновесной молекулярной массе M_{∞} прекращается. Зависимость молекулярной массы полимера от времени выражается уравнением

$$M_{\tau} = M_{\infty} + (M_0 - M_{\infty}) \cdot e^{-k \cdot t}, \quad (31)$$

где M_0 и M_t – молекулярные массы полимера исходная и текущая; t – продолжительность механодеструкции; k – константа скорости реакции.

Интересно, что при повышении температуры обработки интенсивность механодеструкции падает. Это связано с уменьшением вязкости материала и повышением подвижности полимерных цепей, что снижает вероятность разрыва связей.

В реальных процессах переработки полимерных материалов, обычно проводимых при достаточно высоких температурах, кроме механической, возможны другие виды деструкции, в частности термическая и окислительная, которые существенно ускоряются при повышении температуры. При учёте этих факторов зависимость скорости деструкции ($v = -dM/dt$) от температуры процесса T имеет экстремальный характер (рис. 7).

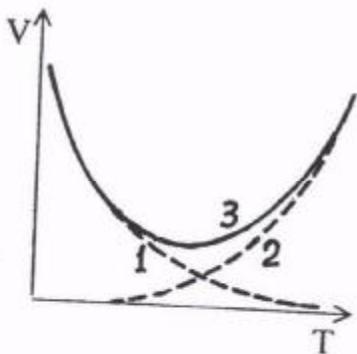


Рис. 7. Влияние температуры на скорость деструктивных процессов:

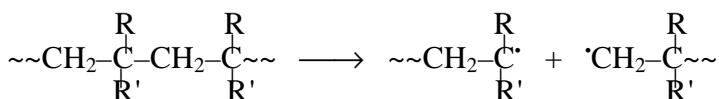
- 1 – механическая деструкция;
- 2 – окислительная деструкция;
- 3 – суммарная зависимость

Таким образом, имеется определённая область температур, в которой снижение молекулярной массы каучука при переработке оказывается минимальным. Обычно этот интервал составляет от 90 до 120°C , и большинство процессов переработки проводят именно при таких температурах.

Различные каучуки не одинаково ведут себя при механической обработке. Сильно пластицируются натуральный каучук, синтетический 1,4-*цис*-полиизопрен, бутадиен-стирольные и хлоропреновые каучуки, тогда как бутадиеновый каучук (1,4-*цис*-полибутадиен) механодеструкции практически не подвержен.

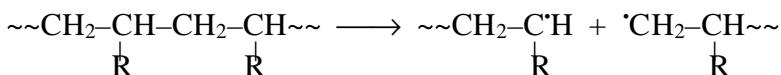
Термическая деструкция. В реальных условиях термодеструкция в чистом виде встречается очень редко; как правило, ей сопутствуют окислительные процессы. При изучении реакций термической деструкции необходимо исключить возможность побочных реакций, и прежде всего действие кислорода.

Характер термической деструкции зависит от химического строения полимера. Если исходный мономер имеет два заместителя у одного углеродного атома (например, изобутилен, метилметакрилат и др.), в полимерной цепи нет достаточно подвижных атомов водорода. При гомолитическом распаде любой связи в цепи образуются свободные радикалы:

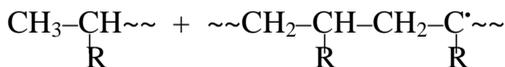


Поскольку полимеризация таких мономеров протекает с низким тепловым эффектом, при повышении температуры становится возможной реакция деполимеризации, и термическая деструкция полимера приводит к преимущественному образованию исходного мономера.

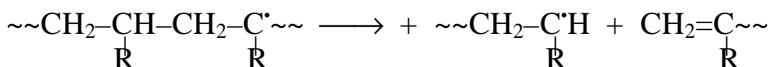
В случаях когда исходный мономер имеет один заместитель, в полимерной цепи содержатся подвижные водородные атомы, что делает возможными реакции передачи цепи. Первичный распад одной из связей также приводит к образованию свободных радикалов:



Более активный второй радикал вступает в реакцию переноса цепи на другую полимерную цепь:



Образовавшийся полимерный радикал с неспаренным электроном в одном из атомов углерода цепи может претерпевать внутримолекулярный перенос активного центра, что приводит к распаду макромолекулы:



В результате этих реакций активный радикал превращается в более стабильный. Кроме описанных превращений, оба полимерных радикала могут вступать в реакцию деполимеризации, но её роль в полимерах такого типа невелика. Поэтому в конечных продуктах термодеструкции мономера содержится мало (не более 20÷30 %), а основную массу составляют олигомерные продукты, а иногда и твёрдые смолы.

Полимеры таких простых мономеров, как этилен, бутадиен и некоторых других, при полимеризации которых имеют место высокие тепловые эффекты, вообще не склонны к деполимеризации, поэтому при их термической деструкции мономер почти не образуется (около 2 %).

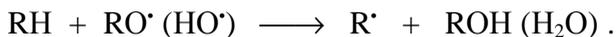
Термическая деструкция полимеров находит ограниченное практическое применение. В ряде случаев её используют для утилизации отходов производства (если при этом с высоким выходом образуется исходный мономер) или для снижения молекулярной массы некоторых каучуков (термопластикация).

Старение и стабилизация полимеров. При длительной эксплуатации и даже при хранении изделий из полимеров происходит необратимое ухудшение их свойств, что называют старением полимеров. В результате многолетних исследований этого нежелательного процесса было установлено, что главной причиной старения является окисление полимера кислородом воздуха, резко ускоряющееся при повышении температуры, поэтому явление получило название термоокислительной деструкции.

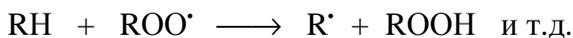
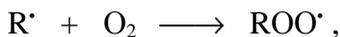
Установлено, что окисление полимеров протекает как цепная радикальная реакция. Обозначим полимерную цепь как RH , где H – достаточно подвижный атом водорода. Начальным актом процесса является окисление одной из макромолекул с образованием гидропероксида, который медленно разлагается на два свободных радикала:



Любой из образовавшихся свободных радикалов может отрывать водородный атом от другой полимерной цепи, при этом радикальный центр переносится на углеродный атом полимерной цепи:



Приведённые реакции можно рассматривать как инициирование, так как после образования радикала $R\cdot$ начинается цепная реакция окисления полимера:

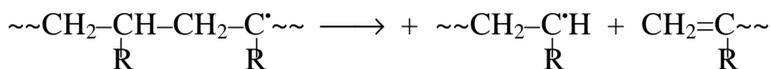


Как видно, в каждом цикле окисления полимера образуется молекула гидропероксида, распад которой может приводить к разветвлению цепной реакции:



Однако вопреки теории цепных реакций процесс не завершается взрывом по двум причинам: во-первых, концентрация свободных радикалов очень мала, во-вторых, разветвление кинетических цепей оказывается вырожденным, т.е. многие из них обрываются в результате рекомбинации свободных радикалов.

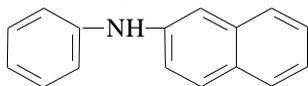
Изменение молекулярно-массовых характеристик полимеров в процессе старения не является однотипным. Для большинства насыщенных полимеров (в основном это пластмассы и волокна) в ходе старения происходит снижение молекулярной массы в результате распада макрорадикалов, имеющих неспаренный электрон на атоме углерода (R^{\bullet} в схеме окисления):



В конечном итоге это приводит к размягчению полимерного материала и ухудшению его прочностных характеристик.

В случае эластомеров (резин) старение чаще всего приводит к повышению жёсткости материала и частичной утрате эластических свойств, что свидетельствует о дополнительном образовании межмолекулярных химических связей. Это обусловлено обрывом кинетических цепей при реакциях рекомбинации, так как большинство свободных радикалов в системе являются полимерными цепями (R^{\bullet} , RO^{\bullet} и т.п.). Естественно, что при рекомбинации таких радикалов в любом сочетании между макромолекулами возникают дополнительные химические связи. Процессами термоокислительной деструкции катализируются ионами металлов переменной валентности, поэтому очень важно в процессах выделения полимеров из реакционной массы не допускать попадания таких ионов в конечный продукт. Хорошие результаты даёт также введение в полимер различных комплексообразователей, связывающих ионы тяжёлых металлов и переводящих их в неактивную форму.

Для защиты полимеров от старения в них вводят вещества, являющиеся ингибиторами радикальных реакций (в данном случае их называют противостарителями, или стабилизаторами, или антиоксидантами). Весьма эффективны и широко используются в этих целях различные вторичные ароматические амины, хотя, по мнению некоторых исследователей, они обладают канцерогенными свойствами. Типичными представителями этого класса противостарителей являются фенил- β -нафтиламин, выпускаемый в нашей стране под названием нафтам-2, а за рубежом известный как неозон Д, производные *пара*-фенилендиамин, например, дифенил-*пара*-фенилендиамин (ДФФД) и др.



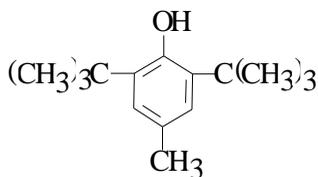
нафтам-2



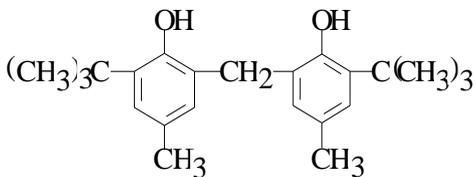
ДФФД

Общим недостатком противостарителей аминного типа является образование окрашенных в тёмный цвет продуктов окисления (темнеющие антиоксиданты), что не позволяет использовать их в белых и светлых резинах и других полимерных материалах.

Поэтому для таких целей используют нетемнеющие антиоксиданты – чаще всего различные замещённые фенолы и их производные, к тому же не обладающие токсическими свойствами. Примерами таких противостарителей являются 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол, выпускаемый в нашей стране под названием агидол-1 (за рубежом – ионол), бис(2-гидрокси-5-метил-3-*трет*-бутилфенил)метан – агидол-2 (продукт 2246) и др.

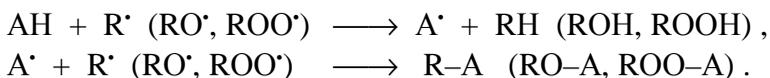


агидол-1 (ионол)



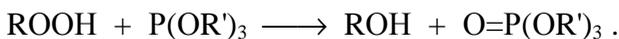
агидол-2 (продукт 2246)

Противостарители типа аминов и фенолов действуют как ингибиторы радикальных процессов, содержащие подвижный атом водорода (в общем виде AH):



Таким образом, эти противостарители обрывают основные кинетические цепи окисления полимера, но никак не влияют на возможности их разветвления или зарождения новых цепей, так как не дезактивируют образующиеся гидропероксиды.

Для предотвращения возможных реакций распада гидропероксидов на свободные радикалы используют стабилизаторы другого типа, например эфиры фосфористой кислоты – $\text{P}(\text{OR}')_3$, где R' – чаще всего остаток замещённого фенола. Эти фосфиты восстанавливают гидропероксиды до стабильных соединений, превращаясь при этом в фосфаты:



Однако стабилизаторы типа фосфитов не действуют на основную цепную реакцию окисления полимера.

Поэтому наибольший эффект даёт совместное использование противостарителей различного механизма действия, когда один препятствует возникновению и разветвлению кинетических цепей окисления полимера, а другой – обрывает цепи, если уж они образовались. При этом эффект от совместного применения противостарителей намного выше суммы эффектов тех же веществ, использованных по отдельности. Такое взаим-

ное усиление действия стабилизаторов называют эффектом синергизма.

Эффективная защита полимеров от старения является важной экономической и экологической задачей, так как чем дольше будут служить изделия из полимерных материалов, тем меньше будет расход новых полимеров.

В этой связи представляет интерес использование высокомолекулярных стабилизаторов или введение в полимерные цепи химически связанных фрагментов молекул противостарителя (например, в результате модификации каучука *пара*-нитрозоди-фениламином). Такие стабилизаторы не экстрагируются из полимерного материала водой или растворителями, что обеспечивает их долговременное стабилизирующее действие.