

54864
4.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Научный совет по высокомолекулярным соединениям
Ордена Ленина Институт элементоорганических соединений

СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

148685

УФНИИИ химия
Технический
СЕРВИС ЦЕНА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА
1976

Сборник подготовлен на основе материала, [обобщающего развитие химии и технологии высокомолекулярных соединений за последние годы и представленного на XVIII Всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям (Казань, 2—6 июля 1973 г.). Авторами сообщений—крупнейшими учеными и специалистами—критически рассмотрены важнейшие проблемы синтеза полимеров, их превращений и стабилизации, структуры и свойств, а также создания полимерных материалов.

Сборник рассчитан на широкий круг специалистов, работающих в области высокомолекулярных соединений.

Ответственный редактор
академик К. А. АНДРИАНОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Одной из важнейших особенностей современной стадии научно-технического прогресса является широкое использование полимерных материалов практически во всех областях деятельности человека. Достижения синтетической химии сделали возможным создание таких материалов, которых не знает природа.

Диапазон применения этих материалов расширяется непрерывно. Одновременно с появлением новых отраслей, потребляющих различные виды полимерных материалов (пластмассы, пленки, волокна, лакокрасочные покрытия, каучуки и резины и др.), усложняются и повышаются требования к их качеству. Подчас эти требования включают комплекс трудно совместимых, а иногда и противоречащих друг другу свойств.

Народному хозяйству нужны легкие и прочные материалы конструкционного назначения, антикоррозийные и декоративные покрытия, каучуки, обладающие высоким комплексом свойств, электроизоляционные и радиопрозрачные, термически устойчивые и негорючие материалы. Естественно, что базой создания мощной полимерной индустрии явилось развитие научных исследований как фундаментального, так и практического характера.

Для того чтобы создать новый полимерный материал и наиболее эффективно его использовать, необходимо глубокое понимание механизма процессов образования макромолекул, знание закономерностей, определяющих взаимосвязь между составом, структурой и свойствами получаемых веществ, умение сознательно влиять на качество материала и изделий, используя для этого весь арсенал химических и физических воздействий.

Фронт полимерной науки в нашей стране весьма широк. Много институтов и лабораторий работают в этой области в разных министерствах и ведомствах. Эффективность их работы в значительной мере зависит от правильного выбора объектов исследований, координации усилий на важнейших направлениях и обмена опытом, результатами.

В области химии полимеров достигнуты успехи в изучении элементарных актов полимеризационных и поликонденсационных процессов, которые в дальнейшем позволят регулировать скорости реакции, молекулярные веса и их распределение, а также состав и строение образующихся макромолекул.

Синтезированы новые типы полимеров, в том числе новые элементоорганические полимеры с неорганическими цепями молекул; термостойкие лестничные полимеры; отверждающиеся олигомеры как с органическими, так и с элементоорганическими цепями молекул; термостойкие полигетероарилены; регулярные волокнообразующие поликонденсационные полимеры. Достигнуты существенные успехи в области синтеза диеновых полимеров с помощью новых каталитических систем на основе комплексов переходных металлов.

Получила широкое развитие разработка методов химической модификации полимеров, и в первую очередь, целлюлозы.

В области физико-химии полимеров развиваются работы по изучению кинетики и механизма процессов образования макромолекул.

Широким фронтом ведутся работы по изучению старения и стабилизации полимеров.

Развиты новые направления в исследовании состояния макромолекул в разбавленных растворах, заложены основы реологии концентрированных растворов и расплавов полимеров, получены существенные результаты в понимании студнеобразного состояния полимеров.

В области физики и механики полимеров создан ряд оригинальных методов изучения физических свойств разбавленных растворов полимеров и полимеров в твердом состоянии. Установлены важные закономерности зависимости динамических механических свойств от структуры полимеров, найдены пути прогнозирования эксплуатационной годности некоторых полимерных изделий. Получили существенное развитие работы по структурообразованию в полимерах, по морфологии надмолекулярной организации полимеров в аморфном и кристаллическом состоянии. На основе этих фундаментальных работ получены новые методы физической модификации полимеров.

Для обеспечения развития важнейших областей новой техники начаты широкие поисковые исследования по созданию научных основ получения полимеров, обладающих высокой термической стабильностью, статической и динамической прочностью.

На основе достижений фундаментальной науки и успехов в технологии за этот период получила значительное развитие полимерная индустрия нашей страны. Общий объем производства всех видов полимерных материалов увеличивался более чем в 2 раза каждые 5 лет. Существенные изменения произошли в структуре ассортимента выпускаемых промышленностью полимерных материалов. Увеличилась доля прогрессивных типов материалов в общем объеме производства (регулярные синтетические каучуки, термостойкие и композиционные материалы); созданы новые высокопроизводительные процессы производства и переработки много-тоннажных полимеров в изделия.

К. А. Андрианов

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

К. А. Андрианов

НЕКОТОРЫЕ СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПОЛИМЕРНОЙ НАУКИ

Химическая наука о полимерах уже несколько десятилетий развивается особенно интенсивно. Число публикаций в области полимерной химии увеличивается с каждым годом.

Не менее интенсивно идет развитие промышленного производства высокомолекулярных соединений. Достаточно указать, что за последние 20 лет мировое производство полимеров увеличивалось вдвое за каждые 5 лет, и к 1970 г. оно достигло 40 млн. *т* в год.

Рассматривая достижения полимерной химии, можно остановиться на следующих положительных примерах.

1. Полимеризация непредельных органических соединений с применением новых каталитических систем, обеспечивающих стереоспецифическую полимеризацию олефинов, диолефинов, стирола и т. д.

2. Фундаментальные исследования в области создания гетероцепных полимеров ароматического и гетероциклических рядов, обеспечивающих получение новых полимеров с повышенной термоокислительной стабильностью для волокон, пластиков и лаков.

3. Разработка таких совершенно новых путей и специфических реакций в полимерной химии, как гидролитическая поликонденсация, полимеризация неорганических циклических соединений, реакции гидридного перемещения, обеспечивающих получение полимеров с неорганическими и органонеорганическими цепями молекул, обладающих не только высокой стабильностью, но и исключительно высокой гибкостью молекулярных цепей. Эти полимеры сохраняют свои свойства и при очень низких и при очень высоких температурах, что обеспечивает получение материалов, работающих в широком диапазоне температур.

Приведенные примеры указывают на большое значение фундаментальных исследований и их влияние на развитие промышленного производства высокомолекулярных соединений.

Тем не менее, несмотря на большие успехи в этой области, следует отметить отсутствие опережающей роли науки по сравнению с требованиями, которые к ней предъявляются в связи с бурным развитием производства высокомолекулярных соединений. Очень часто промышленность выдвигает перед учеными ряд важных требований по научному обоснованию тех или других процессов, механизмов реакций, кинетических данных или типов каталитических систем, а ученые не всегда подготовлены оказать достаточную помощь промышленности. В таких ситуациях приходится без научных обоснований, часто не совсем удачно, решать возникающие в промышленности вопросы. Кроме того, важно достичь такого состояния в развитии научных исследований, чтобы наука решала новые, радикальные, преобразующие производство проблемы.

Масштабы роста промышленного производства высокомолекулярных соединений, с одной стороны, а с другой — исключительно разнообразные требования, предъявляемые к материалам на основе высокомолекулярных соединений со стороны различных отраслей народного хозяйства (сельское хозяйство, транспорт, медицина, сфера быта), и особенно в связи с прогрессом новой техники в области самолетостроения, ракетостроения, радиоэлектроники, электротехники, выдвигают ряд новых проблем перед полимерной наукой. Среди них особое место занимают:

1) проблемы интенсификации промышленного производства многотоннажных высокомолекулярных соединений, их модификации;

2) разработка путей синтеза новых полимеров, позволяющих обеспечить запросы новой техники, медицины, восстановительной хирургии;

3) проблемы структуры связи и свойств полимеров;

4) стабилизация полимеров.

В связи с этим, рассматривая основные направления, которые уже сегодня становятся более или менее явными в плане будущего развития химии высокомолекулярных соединений и производства полимерных материалов, необходимо указать на следующие аспекты.

Безусловно, будут приобретать все большее значение реакции модификации и сополимеризации для регулирования свойств многотоннажных полимеров (полиэтилена, полистирола, поливинилхлорида и др.) и наряду с ними получение полимеров, позволяющих удовлетворить требования, предъявляемые новой техникой;

1) расширение температурного интервала применения полимерных материалов в пластиках, волокнах, лакокрасочных покрытиях;

2) улучшение механических свойств получаемых полимеров и материалов на их основе;

3) увеличение физической и химической инертности, например стойкости к воздействию атмосферы, действию света, влаги и др.;

4) стремление к созданию негорючих полимеров, позволяющих создать негорючие материалы с комплексом технических свойств;

5) создание полимеров, которые могли бы легко разрушаться микроорганизмами.

Все это требует более интенсивного развития фундаментальных и поисковых исследований в области создания каталитических систем и изучения реакций, обеспечивающих большие скорости образования полимеров, не требующих удаления катализаторов из высокомолекулярных веществ.

Не менее важное значение приобретают фундаментальные и поисковые исследования для разработки путей синтеза макромолекул, отличающихся не только по химическому составу, но и при одном и том же химическом составе различной структурой.

Для того чтобы обеспечить развитие указанных работ и достигнуть такого состояния, когда наука в области полимеров опережала бы требования промышленности, естественно, *необходимо сосредоточить внимание на важнейших проблемах развития науки о полимерах*. Это можно сделать только за счет рационального использования научных кадров и материальных возможностей, которыми располагает страна. Нельзя ожидать резкого увеличения числа научных работников, хотя, естественно, их рост в ближайшие годы будет заметным. Главное внимание надо сосредоточить на правильном использовании имеющихся в настоящее время ресурсов.

Важным источником обеспечения и усиления развития исследований важнейших направлений может служить также некоторая перестройка тематики.

Посмотрим, как развиваются научные исследования в области высокомолекулярных соединений в последнее время в нашей стране. Надо сказать, что они проводятся весьма широким фронтом. Однако очень часто

Распределение поступивших и принятых докладов по секциям конференции

№ секции	Название секции	Количество докладов		
		поступивших	принятых	отклоненных
I	Радикальная полимеризация	146	85	61
II	Ионная и координационная полимеризация	134	80	54
III	Поликонденсация	94	81	13
IV	Старение и стабилизация полимеров	154	88	66
V	Химические превращения в полимерных цепях	99	82	17
VI	Структура полимеров	82	75	7
VII	Физика полимеров	121	79	42
VIII	Растворы полимеров	94	74	20
IX	Элементоорганические полимеры	97	81	16
X	Полимеры с разветвленными и шпигельными цепями молекул	133	84	49
XI	Многокомпонентные системы	106	82	24
XII	Научные основы переработки полимеров	111	85	26
Итого		1371	976	395

распределение кадров и материальных возможностей по отдельным направлениям полимерной науки не совсем соответствует необходимости развития того или другого раздела, настоящим и перспективным требованиям, предъявляемым к ним.

Примером может служить распределение докладов по секциям конференции.

Оргкомитетом было получено около 1400 докладов. Их содержание и направления проводимых исследований видны из таблицы.

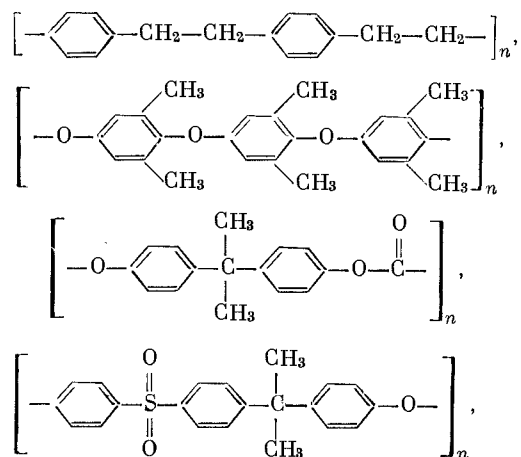
Развитие науки в области высокомолекулярных соединений идет главным образом в направлении изучения процессов образования, изучения структуры и свойств макромолекул с линейными цепями, и лишь незначительное внимание уделяется изучению полимеров с разветвленной и сетчатой структурой.

Преимуществом является большее простотой исследований в этой области по сравнению с изучением процессов образования и свойств разветвленных и сетчатых макромолекул. И если сейчас имеются большие достижения в области химии и физики полимеров с линейными цепями молекул, а это бесспорно так, то следует признать, что в области разветвленных и шпигельных полимерных систем положение остается совершенно неудовлетворительным.

Среди работ в области радикальной и ионной полимеризации, а также поликонденсации большое внимание уделяется кинетическим исследованиям. Было бы очень хорошо, если бы кинетические исследования были направлены преимущественно на изучение реакций и объектов исследований, имеющих важное и перспективное значение для промышленности. Кроме того, очень много кинетических исследований посвящено изучению реакций, базирующихся не только на экзотических объектах, но и ограничивающихся степенью конверсии, не превышающей 20—30%. И очень мало работ, в которых кинетика полимеризации изучается не только на первой стадии развития процесса, где главную роль играет энергетический фактор реакции, но и на последующих стадиях, где наряду с энергетическим фактором большое значение приобретает энтропийный фактор, при-

водящий к отклонениям течения реакции от состояния, характерного для начальной фазы. Поэтому кинетические данные, полученные при малых конверсиях, хорошо описываются обычными уравнениями первого и второго порядка, но для практики важны кинетические данные, относящиеся к равновесному состоянию, которые, как правило, отличаются от кинетических данных начальной фазы реакций. Здесь наблюдается разрыв между так называемой «теоретической» и практической работами. А я уверен, что изучение кинетики реакции образования полимеров с проведением их до равновесного состояния и их осмысление требует более глубоких исследований, и едва ли следует бояться того, что получаемые экспериментальные данные не будут описываться строго тем или иным уравнением, а показатели будут иметь дробный характер. Эти работы будут не только способствовать более глубокому изучению реакций и развитию полимерной науки, но помогать решению практических вопросов, что является важнейшей задачей, стоящей перед учеными.

В последнее время получили развитие линейные полимеры с циклами в цепи типа:



которые привели к важным техническим результатам.

Несмотря на широкое развитие исследований в области линейных полимеров, следует отметить, что и здесь многие интересные с точки зрения физики и химии полимеров направления не получили надлежащего развития.

К таким направлениям следует отнести изучение реакций получения макромолекул с линейными гибкими цепями, включающими в линейную цепь наряду с гибкими участками также моноциклы, полициклы, а также моно- и полициклы одновременно (рис. 1).

Сочетание в линейных цепях молекул фрагментов с гибкими и жесткими группировками могло бы привести к синтезу эластомеров и пластимеров с более высокой термической стабильностью.

На примере исследования полиакрилатов с гребнеподобной структурой молекул было показано, что при определенных размерах групп, обрамляющих главную цепь, полимеры с такой структурой имеют некоторые специфические свойства. Однако исследования синтеза и свойств полимеров с гребнеподобной структурой развиваются недостаточно и особенно в направлениях создания новых классов полимеров такого типа. Здесь можно наметить пути получения полимеров гребнеподобного строения, где главная цепь молекул может быть построена из органических группировок, а обрамляющие группы — из элементоорганических, или главная цепь построена из неорганических элементов, а обрамляющая — из элементоорганических, а форма цепей имеет однонаправленную гребнеобразную структуру и двугребнеобразное направление (рис. 2).

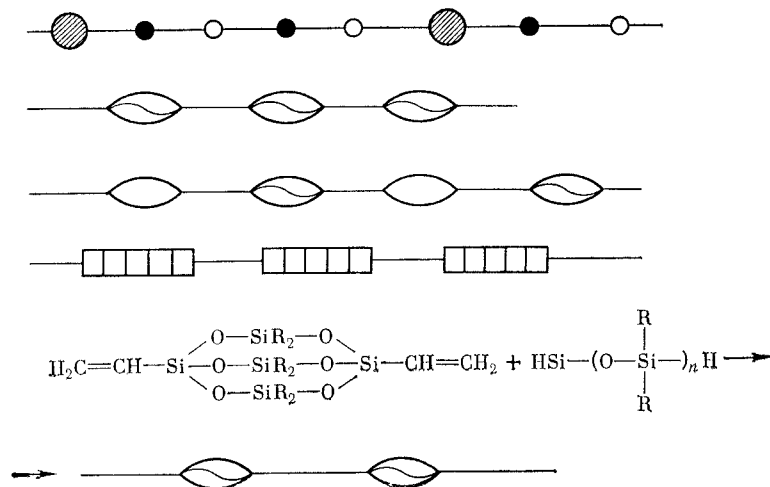


Рис. 1. Линейные полимеры с циклами в цепи

Между тем решение проблем химии и физики высокомолекулярных соединений требует развития фундаментальных исследований не только в области полимеров с линейными цепями молекул, но и разработки путей синтеза, исследования структуры и свойств высокомолекулярных соединений с другими формами цепей молекул, так как известно, что даже при одинаковом химическом составе можно получать полимеры с различными свойствами, а эти свойства могут определяться преимущественно структурой цепей молекул.

Рассматривая перспективу развития химии высокомолекулярных соединений, нельзя пройти мимо проблем, которые выдвигает перед химиками народное хозяйство и новая техника. Значительные успехи в изучении процессов образования больших молекул, их строения и структуры главным образом связаны с молекулами линейного строения.

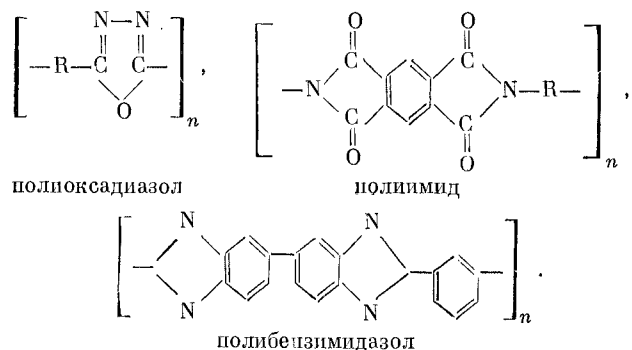
Между тем такая неограниченная и весьма перспективная область полимерной химии, как химия макромолекул с лестничной, разветвленной, сетчатой и пространственной структурой молекул, пока ждет своего изучения. В этой области химиков ожидают несравненно более трудные проблемы как при создании управляемых процессов синтеза подобных полимеров, так и при изучении их структуры. Здесь предстоит решить ряд принципиальных научных проблем, связанных с разработкой методов синтеза макромолекул, позволяющих получать полимеры с разветвленной, сетчатой и пространственной структурами.

Одним из возможных путей создания полимеров регулярной структуры с разветвленными и пространственными цепями может служить образование макромолекул из олигомеров, содержащих активные группы. Осуществление такого процесса сопряжено с необходимостью создания методов синтеза и выделения олигомеров с определенным положением химически активных групп и разработкой процесса их превращения в макромолекулы или поисками путей стереоспецифической полимеризации, приводящей к разветвленным или пространственным макромолекулам заданного строения. Синтетические возможности здесь не ограничиваются только структурой главных цепей; сами цепи могут быть различными по составу.

Все это указывает на большие возможности синтетической химии полимеров. К сожалению, пока в исследовательских лабораториях недоста-

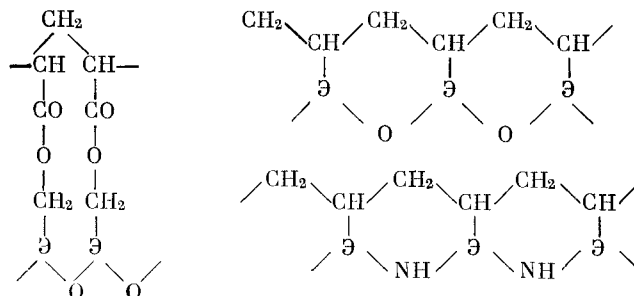
точно изучаются новые методы синтеза полимеров с лестничными, разветвленными и пространственными цепями молекул. Этот пробел в научных исследованиях по химии полимеров необходимо устранить, так как именно в этой области лежат основные пути к созданию теплостойких и механически прочных полимеров со стабильными свойствами в широких интервалах температур. Такие полимеры обеспечат неограниченные возможности для создания неметаллических конструкционных материалов со свойствами мало изменяющимися в достаточно широком интервале температур. При стабильности свойств, малых удельных весах и нечувствительности к коррозии они могут занять свое независимое от металлов место среди конструкционных материалов и во многих случаях явятся действительно серьезными конкурентами металлов в самых разнообразных конструкциях и изделиях.

Уже в настоящее время стали появляться полимеры с лестничной и полулестничной структурой молекул, которые, как уже выяснено, обладают рядом особых свойств, отсутствующих у полимеров с линейными и сшитыми цепями молекул.



Здесь открываются большие возможности для синтеза новых полимеров.

Приведем еще только один пример, где в лестничном полимере сочетаются органическая и неорганическая цепи:



Недостаточно широко проводятся исследования полимеров со сшитыми цепями молекул. Они охватывают только такие структуры, где расстояния между цепями в узлах сетки небольшие, а расстояния по направлению длины молекул остаются большими (рис. 3).

Состояние синтетической химии в области высокомолекулярных соединений достигло такого уровня, что уже сейчас можно наметить пути для разработки синтеза полимеров, макромолекулы которых включали бы в состав цепи наряду с линейными участками двухцепные структуры с различной степенью сложности, и полимеров, сочетающих в себе одновременно органические цепи с неорганическими и т. д.

Можно было привести некоторые примеры образования сетчатых полимеров, у которых расстояния между узлами сетки были бы равными или близкими по величине (рис. 4). Такие структуры макромолекул могут

обеспечить при наличии гибких участков и небольших расстояний между узлами сетки получение эластичных материалов с низкой температурой стеклования. Они перспективны для изготовления мембран, обладающих большой селективностью к разделению газов, и т. д.

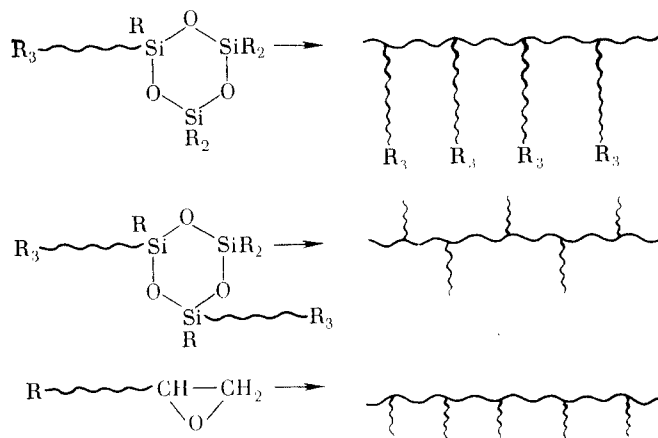


Рис. 2. Полимеры с гребнеобразной структурой

Весьма интересное направление, пока же совершенно не изученное, — синтез и исследование свойств сетчатых полимеров, у которых в узлах сетки между линейными участками находятся циклические или полуциклические органические или элементоорганические группировки (рис. 5).

В этом случае узлы сетки в зависимости от размера и структуры цикла могут подвергаться конформационным переходам под нагрузкой, а следовательно, жесткость узлов будет резко отлична от той, которая типична

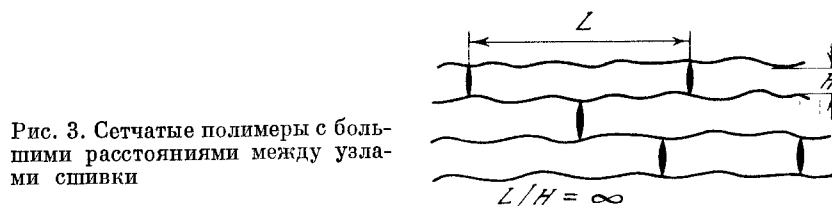
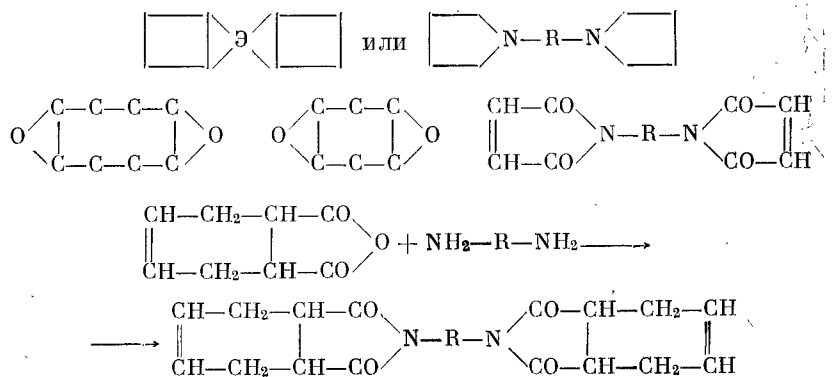
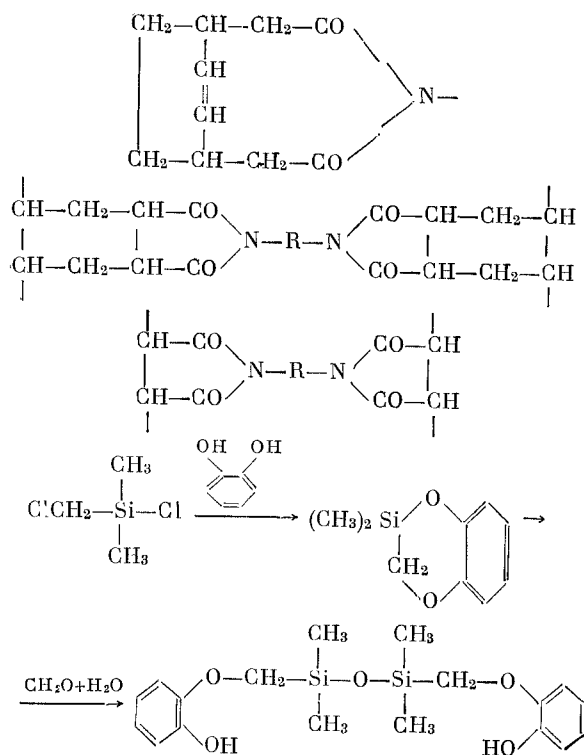


Рис. 3. Сетчатые полимеры с большими расстояниями между узлами сшивки

для сетчатых полимеров, изучаемых в настоящее время и имеющих обычно в узлах сетки углеродный атом. Исследования в этом направлении будут связаны с необходимостью изучения полициклических соединений самой различной структуры и химического состава:



или



Весьма интересным направлением может оказаться синтез полициклических соединений со спирановой структурой молекул и превращение их в сетчатые полимеры с регулярным распределением узлов сетки в макромолекулах.

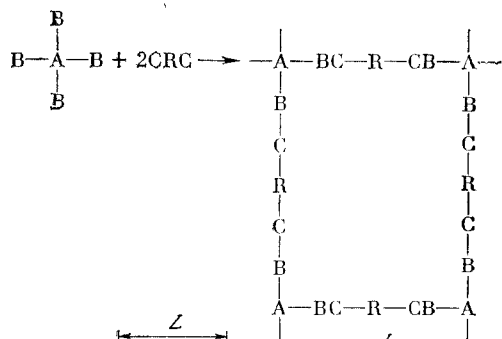


Рис. 4. Сетчатые полимеры различной структуры

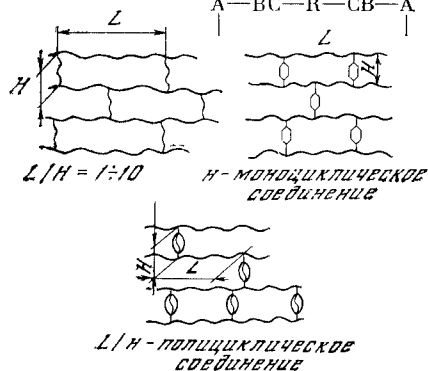
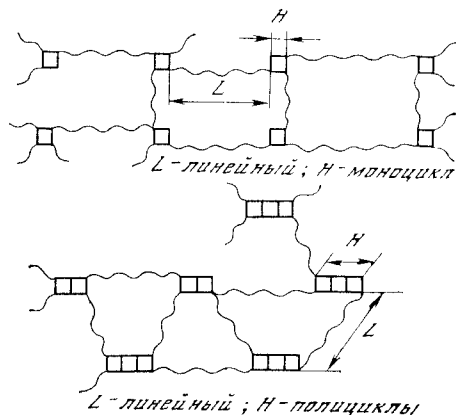


Рис. 5. Сетчатые полимеры с циклическими группировками в узлах сетки



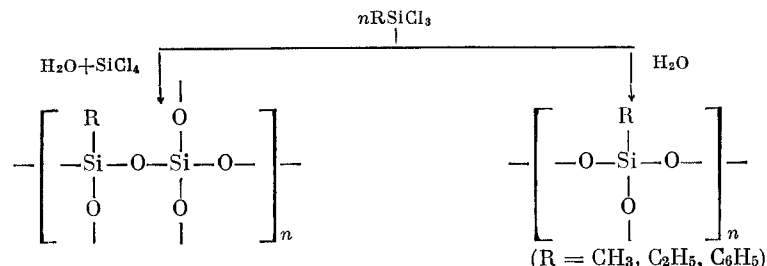
Изучение синтеза и химических превращений олигомеров, приводящих к созданию полимеров с указанной выше структурой, очень важно не только с теоретической точки зрения, но и в связи с возможностью получения материалов непосредственно из спироциклических олигомеров. Изучение реакций образования подобных полимеров, регулирование расстояний между узлами макромолекулярной сетки и изучение связи между физическими свойствами и структурой полимеров может привести к получению материалов с ценным комплексом свойств.

Приведенные примеры далеко не исчерпывают синтетических возможностей в области поиска полимеров с разнообразной структурой макромолекул, и если учесть здесь широкие возможности по изменению химического состава, то перед химиками открываются неограниченные возможности. И чем раньше мы начнем и будем развивать такие исследования, тем быстрее выведем науку о полимерах на передовые рубежи по сравнению с наукой крупнейших промышленных стран мира.

В связи с широким использованием высокомолекулярных соединений в виде различных неметаллических материалов, применяемых в местах значительного скопления людей, серьезной проблемой становится вопрос создания неметаллических материалов, не поддерживающих горение или полностью *негорючих*. Этой проблеме уделяется недостаточное внимание. Между тем сегодняшний уровень наших знаний позволяет наметить пути синтеза полимеров и сополимеров, которые могут привести к созданию новых стекло- и асбобластиков с ограниченной горючестью и совершенно негорючих.

Исследования по модификации различных полимеров путем введения в состав молекулы полимера антипиреновых групп или путем введения антипиренов в композиции изготавливаемого материала заслуживают безусловного одобрения и развития. Однако фундаментальным исследованиям по разработке путей синтеза негорючих полимеров уделяется недостаточное внимание.

Здесь хотелось бы привести один пример интересного направления, которое открывает большие перспективы для получения негорючих полимеров и создания на их основе негорючих пластиков:



Большой интерес представляют исследования в области модификации целлюлозы. Введение в макромолекулу целлюлозы различных химических групп позволяет придавать этим традиционным материалам специфические свойства (пониженную горючесть, бактерицидные свойства, гидрофобность и т. д.), что обеспечивает получение пленок и волокон с ценными свойствами.

Одной из важнейших проблем в химии высокомолекулярных соединений является проблема установления зависимости между составом и структурой полимеров. В этой области физических и физико-химических исследований достигнуты значительные успехи. Эти работы следует развивать и особенно в области полимеров с сетчатой и лестничной структурой молекул.

Вопросы деструкции и стабилизации полимеров с ростом промышленного производства приобретают исключительное значение. Использование стабилизаторов позволяет продлевать сроки службы неметаллических

материалов, а это, в свою очередь, равноценно увеличению роста производства последних. Накопление экспериментального материала должно привести к разработке теории, позволяющей определить выбор типа стабилизаторов для тех или других высокомолекулярных соединений или, во всяком случае, обеспечивать выбор направления, в котором следует вести экспериментальные исследования, приводящие к получению положительных результатов. В настоящее время исследования по деструкции и стабилизации полимеров проводятся в различных организациях, они занимают большое место и в академических институтах, в частности в Институте химической физики АН СССР, и можно надеяться, что в этой области мы в ближайшее время получим ощутимые результаты.

В заключение развитие фундаментальных исследований в области высокомолекулярных соединений можно кратко сформулировать в виде следующих основных важнейших направлений:

1. Исследование реакций полимеризации и сополимеризации органических соединений (олефины, диолефины, стирол, винилхлорид и др.) с новыми каталитическими системами, обеспечивающими получение полимеров с заданными свойствами без удаления катализатора из полимера.

Развитие этих исследований направлено на создание новых технологических процессов и модификации полимеров для производства много-тоннажных высокомолекулярных соединений, синтез которых основан на реакции полимеризации. Это потребует широкого поиска новых катализаторов и разработки методов сополимеризации, обеспечивающих получение модифицированных полимеров с заданными свойствами.

2. Исследование синтеза жесткоцепных волокнообразующих полимеров, обеспечивающих включение различных группировок в макромолекулу полимера, снижающих электризуемость волокон и обеспечивающих им гидрофильные свойства, аналогичные природным волокнам.

В этом направлении предусматривается развитие синтетических работ, включающих синтез полимеров из многокомпонентных систем, установление закономерностей, связанных с распределением антистатических и гидрофильных групп и создание общей теории, позволяющей определять пути синтеза волокнообразующих полимеров с заданным комплексом свойств.

3. Исследование образования полициклических органических олигомеров, а также олигомеров с неорганическими или органонеорганическими цепями молекул, изучение их структуры и свойств, разработка методов превращения их в высокомолекулярные соединения в процессе изготовления материала.

Данные исследования направлены на изучение общих закономерностей образования полициклических олигомеров, изучение перехода полициклов в пространственные, сетчатые макромолекулы с целью создания полимеров с высокой механической прочностью, в том числе полностью или ограниченно негорючих материалов в виде стеклопластиков, асбобластиков или композиционных материалов, не требующих применения антипиренов.

4. Исследование образования гибкоцепных макромолекул, установление связи между составом и структурой фрагментов главных цепей макромолекул и их устойчивостью к сохранению упругих свойств под давлением в широком интервале температур.

Это направление связано с изучением путей синтеза полимеров с органическими, органонеорганическими и неорганическими цепями молекул, обладающих высокой степенью гибкости, но содержащих в цепях молекул термически устойчивые фрагменты.

Исследования должны привести к разработке путей получения эластомеров и резино-технических изделий, работающих в широком диапазоне температур, для обеспечения потребностей новой техники.

5. Разработка путей синтеза макромолекул, содержащих каталитически или физиологически активные группировки в макромолекулярных

цепях полимеров с целью создания полимерных катализаторов и физиологически активных полимеров.

Развитие исследований в этой области направлено на создание полимерных катализаторов, обладающих исключительно высокой каталитической активностью за счет кооперированного действия каталитических групп в макромолекуле. Второе направление должно привести к получению различных лекарственных веществ с регулируемой временной функцией действия.

6. Исследование путей синтеза линейных, разветвленных лестничных и спитых макромолекул и установление связи с деформационно-механическими свойствами в широком диапазоне температур, прочностью к проникающим нагрузкам с целью создания теории, определяющей пути синтеза механически прочных теплостойких полимеров для обеспечения развития новой техники.

Для установления связи между химическим составом фрагментов, из которых построены макромолекулярные цепи, формой разветвляющих групп и степенью спитости макромолекул необходимо разработать методы, позволяющие определить структуру спитых полимеров, установить закономерности связи между структурой спитых систем, их тепловой устойчивостью, устойчивостью к деформационным нагрузкам, а также к проникающим нагрузкам.

7. Исследование связи между химическим составом и структурой макромолекул, механическими, тепловыми и другими свойствами с целью создания общей теории, позволяющей определять направления в области синтеза полимеров с заданными свойствами.

Для установления общих закономерностей, связывающих строение полимеров с их свойствами, предполагается проведение глубоких исследований кинетики и механизма полиреакций (полиспироциклизации, полиэтерификации, полимеризации), изучение термодинамики процессов синтеза и деструкции полимеров; изучение молекулярно-весового распределения, гидродинамики растворов полимеров, создание физических теорий, а также поиски эмпирических и полуэмпирических соотношений, позволяющих рассчитывать свойства (механические и физические) полимеров, исходя только из химического строения повторяющегося звена полимера.

8. Разработка методов синтеза органических олигомеров и путей превращения в полимеры в процессе изготовления материалов и изделий, исключая стадию получения полимеров.

9. Исследование связи между составом и структурой полимеров и влиянием на их устойчивость различных стабилизаторов с целью разработки общей теории стабилизации полимеров, позволяющей на основе структуры полимера и стабилизатора определять ее эффективность.

10. Изучение легирования органических и элементоорганических полимеров с целью установления закономерностей, определяющих направленное изменение свойств полимерных материалов путем введения микродобавок.

По направлению, связанному с изучением закономерностей, определяющих направленное изменение свойств полимерных материалов путем введения микродобавок, предусматривается разработка методов синтеза органических и элементоорганических полимеров, содержащих в полимерных цепях инородные атомы или группы; изучение влияния природы инородных атомов или групп на свойства получаемых полимеров и исследование путей практического использования этих полимеров.

11. Разработка путей синтеза и изучение свойств полимеров, обладающих большой чувствительностью к солнечной радиации и атмосферным воздействиям с целью создания упаковочных и других изделий, легко разрушающихся после их использования.

Е. Ф. Власкин

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПОЛИМЕРНОЙ ИНДУСТРИИ

Центральный Комитет КПСС и Советское Правительство уделяют огромное внимание развитию полимерной промышленности.

Важнейшими документами, определяющими развитие этой отрасли промышленности, явились решения майского (1958 г.) Пленума ЦК КПСС и постановления XXIII—XXV съездов нашей партии.

Как же развивалась полимерная индустрия в нашей стране за последние годы и как можно оценить ее состояние в настоящее время?

Если в 1960 г. общий объем производства синтетических смол и пластмасс в целом по нашей стране составил 303 тыс. *т*, то в 1970 г. их выработано 1672 тыс. *т*, а в 1975 г. объем производства составил 2840 тыс. *т*.

Таким образом, только за пятилетие 1971—1975 гг. объем производства синтетических смол и пластмасс увеличился примерно в 2 раза, что значительно превышает темпы роста в целом по народному хозяйству и по химической промышленности. Решениями XXV съезда КПСС предусмотрен рост выпуска синтетических смол и пластических масс, повышение качества и срока службы пластмасс, увеличение производства новых видов полимерных материалов, прежде всего конструкционного назначения.

Быстрыми темпами развивается и производство химических волокон. За период 1960—1970 гг. объем производства химических волокон в нашей стране увеличился в 3 раза, при этом производство синтетических волокон увеличилось в 11 раз.

Опережающими темпами развивается производство синтетических волокон, доля которых в настоящее время составляет 32% от общего объема производства химических волокон. В соответствии с решениями XXV съезда КПСС предусмотрено обеспечить в 1980 г. производство химических волокон и нитей в количестве 1450—1500 тыс. *т*, расширить ассортимент волокон и нитей бытового назначения с улучшенными свойствами, увеличить выпуск высокомолекулярных волокон и выпуск текстурированных нитей.

Большая заслуга в развитии полимерной промышленности принадлежит нашим ученым, инженерно-техническим работникам, рабочим и служащим, занятым в этой отрасли.

Следует также отметить и существенные изменения в структуре выпуска полимерных материалов, характеризующиеся дальнейшим увеличением доли выпуска наиболее прогрессивных типов полимерных материалов, использование которых в различных отраслях народного хозяйства обеспечивает получение наибольшего экономического эффекта. К числу этих полимерных материалов в первую очередь следует отнести: полиолефины (полиэтилен, полипропилен, сополимеры этилена с другими мономерами), полистирол, сополимеры стирола, поливинилхлорид, сополимеры винилхлорида, карбамидные смолы и др.

Наряду с общим увеличением объема производства полимерной продукции очень существенно расширена номенклатура выпускаемых материалов.

На основе разработок, выполненных отраслевыми научно-исследовательскими институтами, научно-исследовательскими институтами Академии наук СССР, академий наук союзных республик, кафедрами и проблемными лабораториями высших учебных заведений, созданы технологи-

ческие процессы и организованы опытные и промышленные производства новых типов полимерных материалов, например, поликарбоната, сополимеров формальдегида, сочетающих высокие физико-механические, электроизоляционные свойства с химической стойкостью и работоспособностью при температурах 120—150° С и выше, тройных сополимеров стирола, акрилонитрила и бутадиена, применяемых в ряде отраслей промышленности (автомобильной, радиотехнической, приборостроительной), самозатухающих сополимеров стирола для негорючих облицовочных панелей и других назначений.

Разработана технология получения полиимидов и других полимеров с гетероциклами, и на их основе созданы термостойкие конструкционные материалы, клеи, связующие пленки, способные длительно работать при температурах до 300—325° С.

Освоено и организовано промышленное производство принципиально нового класса полимерных материалов, обладающих высокой технологичностью, — олигоэфиракрилатов, широко используемых в производстве нетоксичных полиэфирных смол для повышения термостойкости отдельных полимеров.

Разработаны электропроводящие и антистатические композиции для труб, шлангов, деталей приборов, топливных баков, морозостойкие композиции на основе полипропилена.

Освоена технология и организовано промышленное производство широкого ассортимента фторорганических полимеров и сополимеров, новых типов ненасыщенных полиэфирных смол, в том числе самозатухающих, малотоксичных для стеклопластиков.

Осваивается в опытном и опытно-промышленном масштабе производство пентапласта, поли-4-метилпентена-1, фенилона, полиарилатов, полиэтиленоксида и других новых типов полимерных материалов.

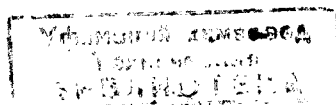
Это, конечно, далеко не полный перечень полимерных материалов и продуктов, разработанных и разрабатываемых научно-исследовательскими организациями нашей страны.

Наряду с большим объемом работ, выполненных научно-исследовательскими институтами, кафедрами и проблемными лабораториями высших учебных заведений, по созданию технологии и освоению производства новых типов полимерных материалов нельзя не остановиться на исключительно важном разделе деятельности научно-исследовательских организаций по созданию высокопроизводительных технологических процессов производства, которая проводится совместно с научно-исследовательскими и проектно-конструкторскими организациями машиностроительных министерств, а также министерства приборостроения, средств автоматизации и систем управления.

К важнейшим работам этого направления следует отнести:

1) успешно проводимые совместно с Германской Демократической Республикой в соответствии с межправительственным соглашением между ГДР и СССР работы по созданию высокопроизводительного технологического процесса производства полиэтилена низкой плотности с единичной мощностью агрегата 50 тыс. т в год («полимир-50»). Первый агрегат теперь уже введен в эксплуатацию на Полоцком химическом комбинате и успешно работает. С начала исследования до создания промышленного агрегата прошло 5 лет. Столь непродолжительный срок свидетельствует о высокой квалификации специалистов, занятых разработкой этого агрегата и его изготовлением, и умении правильно и эффективно организовать работу;

2) создание высокопроизводительного технологического процесса производства ударопрочного полистирола методом полимеризации с неполной конверсией с большой единичной мощностью агрегата;



3) создание непрерывного процесса формования листовых стеклопластиков строительного и сельскохозяйственного назначения с применением радиационной полимеризации связующего;

4) создание технологии производства бипластмассовых труб и коррозионностойких труб большого диаметра, а также технологии и оборудования для производства рулонированных стеклопластиков конструкционного назначения для целей теплоизоляции на теплотрассах.

Этим не заканчивается перечень работ, проводимых по созданию высокопроизводительных технологических процессов производства полимерных материалов.

Отмечая некоторые успехи в области развития полимерной промышленности в нашей стране, достигнутые за последние годы, следует все-таки отметить, что развитие ее не отвечает в полной мере нуждам народного хозяйства страны.

Темпы научно-технического прогресса в различных отраслях народного хозяйства опережают развитие полимерной промышленности во многих направлениях.

При опережающих темпах роста объема производства синтетических смол и пластмасс по сравнению с темпами роста в целом по народному хозяйству мы еще не полностью удовлетворяем потребности народного хозяйства в полимерных материалах как по качеству, так и по ассортименту.

Если по отдельным типам полимерных материалов (фенольно-формальдегидные смолы и прессовочные материалы на их основе, карбамидные смолы и некоторые другие типы) мы практически удовлетворяем потребности народного хозяйства, то по многим, и особенно малотоннажным и новым типам полимеризационных пластмасс, уровень удовлетворения потребности недостаточно высок.

Следует расширить объемы производства крайне необходимых различным отраслям народного хозяйства таких полимерных материалов, как поликарбонаты, сополимеры формальдегида, полиамиды, в том числе стеклонаполненные, пенополиуретаны, ацетобутират целлюлозы, этилцеллюлоза, эпоксидные смолы, и некоторых других.

По этим типам полимерных материалов еще не до конца отработаны высокоэффективные технологические процессы производства и оборудование, которые могли быть приняты для организации промышленного производства.

Промышленность выпускает еще недостаточно широкий марочный ассортимент полимерных материалов.

Качество отдельных типов полимерных материалов по таким характеристикам, как внешний вид, стабильность технологических показателей уступает лучшим образцам.

Каковы основные причины отмеченных недостатков в современном состоянии полимерной промышленности, что мешает нам двигаться вперед более высокими темпами?

Главными причинами создавшегося положения являются:

1) еще недостаточный объем и уровень проводимых научно-исследовательских и проектно-конструкторских работ как в области фундаментальных теоретических исследований, так и в области создания новых типов полимерных материалов и высокоэффективных технологических процессов производства;

2) недостаточное внимание к вопросам организации производства исходного сырья высокой степени чистоты, резко влияющего на скорости процессов и качество готового полимера;

3) отставание в разработке и организации промышленного производства высокоэффективных каталитических систем и систем для стабилизации отдельных полимеров;

4) отставание в области создания и организации промышленного производства высококачественного, надежного технологического и лабораторного оборудования для производства и переработки некоторых видов полимерных материалов с созданием агрегатов большой единичной мощности с комплексной механизацией и автоматизацией управления.

Специалисты и работники Министерства химической промышленности СССР понимают свою ответственность за отставание в деле обеспечения всех отраслей народного хозяйства полимерными материалами в необходимых объемах, а также за состояние и перспективу технического уровня промышленности полимерных материалов.

Сложность развития промышленности полимерных материалов состоит в том, что мы должны одновременно решить две кардинальные задачи: максимально увеличить производство полимерных материалов на базе современных технических решений и расширить ассортимент полимерных материалов до объемов, обеспечивающих удовлетворение потребности всех отраслей народного хозяйства.

При определении объемов производства полимерных материалов мы исходим в первую очередь из требований научно-технического прогресса в народном хозяйстве и решения проблем, связанных с повышением его эффективности, а также необходимости обеспечения выпуска высококачественных товаров народного потребления в нужном объеме.

На основе этих известных положений и исследований потребность народного хозяйства в полимерных материалах определяется в следующих объемах: 1980 г. — примерно 7,5 млн. *т*. По химическим волокнам (синтетические и искусственные) в 1980 г. — примерно 1,5 млн. *т*.

Эти объемы производства намечены в проектах плана на 1980 г.

Таким образом, общий объем производства синтетических смол и пластмасс в 1980 г. по сравнению с 1975 г. должен быть резко увеличен.

Наряду с общим указанным увеличением объема производства полимерных материалов будет осуществлено дальнейшее изменение структуры выпускаемых материалов в сторону значительного увеличения доли выпуска конструкционных и более технологичных полимеризационных типов пластмасс.

В период 1976—1980 гг. и в дальнейшем будет уделяться значительно больше внимания организации промышленного производства в объемах, обеспечивающих удовлетворение нужд различных отраслей народного хозяйства, или близких к заявленной потребности на период до 1980 г. полимерных материалов, выпускаемых в настоящее время в ограниченном объеме: поликарбонатов, сополимеров формальдегида, полиамидов и полиимидов, полифениленоксидов, полиэтиленоксидов, поли-4-метилпентена-1, сополимеров этилена с другими мономерами, новых видов простых эфиров целлюлозы и ряд других типов полимерных материалов.

В плане предусматривается значительное расширение марочного ассортимента полимерных материалов для удовлетворения нужд различных отраслей народного хозяйства, а также резкое улучшение качества всех выпускаемых полимерных материалов с доведением его до уровня, обеспечивающего конкурентоспособность на мировом рынке.

Решение стоящих задач по развитию полимерной промышленности может быть осуществлено только на новой, современной научной и технической основе.

Основными элементами научной и технической основы развития полимерной промышленности, обеспечивающими наиболее экономичные решения поставленных задач, являются:

1) создание современных, высокопроизводительных технологических процессов производства с агрегатами большой единичной мощности для

основных многотоннажных типов полимерных материалов при полной автоматизации и регулировании процессов производства, обеспечивающих выпуск годового продукта высокого и стабильного качества;

2) создание принципиально новых технологических процессов производства полимерных материалов, обеспечивающих резкое увеличение скоростей химических реакций образования полимерных материалов, значительно упрощающих технологические схемы производства и обеспечивающих возможность дальнейшего улучшения качества полимерных материалов за счет разработки и внедрения в практику промышленного производства высокоэффективных каталитических систем, методов синтеза с использованием новейших достижений науки и техники;

3) дальнейшее развитие фундаментальных и прикладных исследований, разработка теоретических основ и на их основе технологических процессов производства полимерных материалов с заданными свойствами, в том числе: термостойких, способных длительно работать при высоких температурах без существенного изменения свойств по сравнению с первоначальными, биологически безвредных, радиопрозрачных, теплопроводных, электропроводящих, негорючих, сверхпроводящих, сохраняющих свои основные свойства в диапазоне температур 200—300° С, высокопрочных конструкционных армированных материалов типа углеборопластов и др.;

4) разработка высокопроизводительных и экономичных схем и методов производства исходного сырья для получения полимерных материалов, обеспечивающих высокое и стабильное качество.

Решение этой задачи имеет особо важное значение, так как для создания мощностей по производству сырья для полимерных материалов затраты в ряде случаев в несколько раз превышают затраты, необходимые для создания мощностей по производству самого полимерного материала.

Для практической реализации этих основных технических направлений в развитии полимерной промышленности научно-исследовательскими и проектно-конструкторскими организациями ряда министерств разрабатываются высокопроизводительные технологические процессы производства с агрегатами большой единичной мощности.

Выполнение этих работ позволяет создать по производству основных многотоннажных типов полимерных материалов агрегаты с большой единичной мощностью. Надо подчеркнуть, что химическая индустрия, как никакая другая отрасль народного хозяйства, имеет неограниченные потенциальные возможности для создания агрегатов большой единичной мощности.

Успешному выполнению этой задачи Министерство химической промышленности СССР придает первостепенное значение. Не решив этой задачи, практически невозможно обеспечить намечаемое увеличение объема производства полимерных материалов.

Предусматриваемые в планах темпы роста промышленности полимерных материалов определяются исключительно высокой эффективностью применения их в различных отраслях народного хозяйства, а также в ряде случаев невозможностью решения той или иной сложной технической проблемы без применения полимерных материалов.

В связи с намечаемыми объемами производства полимерных материалов особое значение приобретают вопросы их переработки на базе передовой технологии и высокопроизводительного оборудования.

Можно считать, что при современном уровне техники и технологии затраты на переработку полимерных материалов в готовые изделия близки к затратам на создание мощностей по производству самих полимерных материалов.

Это диктует настоятельную необходимость на базе имеющихся научно-технических достижений решить задачу интенсификации методов пере-

работки, разработки принципиально новых процессов, в частности, единых процессов синтеза и переработки, минуя стадии грануляции, создания процессов получения из олигомерных соединений изделий необходимого качества, повышения скоростей формования.

Одновременно должны быть решены вопросы, связанные с организацией и наладкой серийного производства высокопроизводительного оборудования для переработки полимерных материалов.

Не менее важное значение должно быть придано созданию новых типов полимерных материалов, отвечающих требованиям важнейших отраслей народного хозяйства. Речь идет не только и не столько о том, чтобы разрабатывать рациональную технологию и организовывать промышленное производство полимерных материалов, известных в мировой практике.

Это очень важно и этим безусловно надо заниматься, с тем чтобы иметь в арсенале отечественной промышленности весь известный в настоящее время ассортимент полимерных материалов.

Внимание и усилия ученых и инженеров должны быть сосредоточены на создании принципиально новых типов полимерных материалов. Потребляющие отрасли промышленности требуют сегодня не просто полимерных материалов, а большой ассортимент новых типов и марок полимерной продукции, обладающей целенаправленными, специфическими свойствами.

Достаточно указать, что только для обеспечения серийного выпуска новых моделей автомобиля «Жигули» потребовалось создать и организовать промышленное производство около 300 новых видов химических материалов, применение которых резко влияет на качество и технологию металлообработки, окраски, литейного производства, гальванических покрытий и надежность эксплуатации автомобилей.

Надо более фундаментально решить задачу создания негорючих полимерных материалов, крайне необходимых для машиностроительных отраслей промышленности и ряда других отраслей, а также для строительной индустрии.

Различные отрасли промышленности требуют полимерных материалов особой чистоты, устойчивых к солнечной радиации, саморазрушающихся в естественных условиях без выделения вредных веществ.

Серьезно должно быть улучшено дело в промышленности клеев на полимерной основе — необходимо расширить их ассортимент и улучшить качество. Это большая и важная проблема, позволяющая резко повысить производительность труда и создать надежные клеевые конструкции. Она заслуживает того, чтобы в этой области были усилены фундаментальные и прикладные исследования.

Следует также иметь в виду, что при разработке новых технологических процессов особое внимание должно быть обращено на то, чтобы заданные свойства полимера достигались непосредственно в процессе его образования, не требуя дальнейшей его обработки.

Серьезное внимание должно быть уделено дальнейшему расширению и углублению фундаментальных исследований в области модификации и наполнения полимерных материалов как важному резерву резкого улучшения их свойств, снижения горючести и значительного удешевления их стоимости.

Решение больших и сложных задач, стоящих перед полимерной промышленностью, требует объединения усилий ученых и инженерно-технических работников, занятых в этой области.

Следует с удовлетворением отметить некоторые положительные результаты работ, проводимых отраслевыми институтами совместно с Институтом элементоорганических соединений АН СССР, с Институтом химической физики АН СССР, с Институтом высокомолекулярных соединений АН СССР, с Институтом катализа Сибирского отделения АН СССР, с ка-

федрами и проблемными лабораториями Химико-технологического института им. Д. И. Менделеева, Института тонкой химической технологии, Технологического института мясо-молочной промышленности, Свердловского политехнического института и многими другими в области синтеза, технологии производства и переработки полимерных материалов.

Для успешного выполнения намеченной программы развития полимерной промышленности было бы целесообразно в ближайшее время разработать на длительную перспективу комплексный план работ по синтезу, технологии производства и переработки полимерных материалов по основным, важнейшим направлениям развития отрасли, имея в виду и фундаментальные теоретические исследования в этой области.

Такой план работ следовало бы подготовить совместно институтам Академии наук СССР, академий наук союзных республик, высшим учебным заведениям и отраслевым институтам Министерства химической промышленности СССР.

Было бы целесообразно в интересах ускорения технического прогресса обсудить и принять согласованные решения по дальнейшему совершенствованию организационных форм совместных работ отраслевых институтов с институтами академий наук и кафедрами высших учебных заведений.

Одним из элементов совершенствования организационных форм совместной работы следовало бы считать проведение совместных работ по единому плану, начиная с поисковых и теоретических исследований и кончая внедрением законченных работ в промышленность с равными правами всех участников.

Достижение согласованных решений, безусловно, вносит большой вклад в развитие полимерной науки и промышленности.

П. А. Кирпичников

ПОЛИМЕРНАЯ НАУКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ В ТАТАРСКОЙ ССР

Исследования в области высокомолекулярных соединений, достигшие огромного размаха, были начаты в Казани в университете еще А. М. Бутлеровым. Общеизвестны его работы по полимеризации некоторых олефинов в присутствии трехфтористого бора и полимеризация формальдегида; в последующие годы этот важный раздел химии получил развитие в лаборатории академиков А. Е. Арбузова и Б. А. Арбузова, в открытом на базе Казанского государственного университета и Политехнического института Казанском химико-технологическом институте им. С. М. Кирова, Институте органической и физической химии им. А. Е. Арбузова АН СССР, а также во многих отраслевых научно-исследовательских институтах и предприятиях.

Промышленное производство полимерных материалов зародилось вначале на основе целлюлозы и пищевого сырья, а затем на базе открытых в Татарии огромных ресурсов углеводородного сырья. Были построены заводы синтетического каучука и органического синтеза в Казани, Нижнекамский нефтехимический комбинат по производству синтетического изопренового каучука, бутилкаучука, полиолефинов и других полимерных материалов.

Соответственно развивается промышленность по переработке полимеров в различные изделия на химическом заводе им. В. В. Куйбышева по производству киноплёнки, на заводе резиновых технических изделий, искусственной кожи, Нижнекамском шинном заводе, заводе «Полимиз» и цехах пластмасс на многих других предприятиях.

В результате в настоящее время удельный вес Татарии в производстве и переработке многих полимерных материалов очень велик (табл. 1).

Таблица 1
Производство полимеров в Татарии в 1974 г.

Полимерная продукция	В % по отношению к	
	СССР	РСФСР
Киноплёнка	46	99
Полиолефины	34	61
Резино-технические изделия (РТИ)	10	14

В последующие годы после вывода на запланированные объёмы мощностей Нижнекамского нефтехимического комбината по синтетическому изопреновому каучуку и полиолефинам, Казанского завода органического синтеза, Нижнекамского шинного завода, химического завода им. В. В. Куйбышева по киноплёнке значение Татарии в производстве и переработке полимерных материалов ещё больше возрастет.

Значительный вклад в развитие и совершенствование производства полимерных материалов вносят творческие коллективы промышленных предприятий, работающих в содружестве с учеными вузов и исследовательских институтов.

Исследования в области высокомолекулярных соединений в Татарии сосредоточены в Институте органической и физической химии АН СССР, в вузах, в отраслевых научно-исследовательских институтах и в центральных лабораториях заводов.

Основные направления исследований — это синтез олигомеров и полимеров, модификация и пластификация, стабилизация, физико-химия, реология и переработка полимеров.

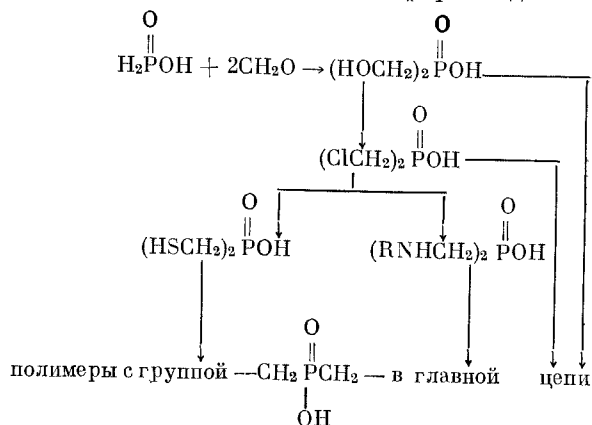
СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ

В Институте органической и физической химии под руководством Б. А. Арбузова и А. Н. Пудовика усилия исследователей сосредоточены на принципиальных вопросах синтеза фосфорорганических полимеров (ФОП), от которых ожидалась высокая термостойкость.

Практика не подтвердила этого ожидания, однако их огнестойкость, высокая адгезия, полиэлектролитные свойства оказались уникальными. К сожалению, внедрение ФОП в практику сдерживает высокая стоимость исходных мономеров и трудности при получении линейных полимеров высокого молекулярного веса.

Усилия химиков были сосредоточены на решении этих задач. В результате удалось разработать простой и рациональный метод получения бисоксиметилфосфиновой кислоты на основе промышленных продуктов, сделавший этот мономер и его бифункциональные аналоги доступными для синтеза полимеров. На их основе были синтезированы фосфор-

содержащие полиэфиры, полиамиды, полиэфираамиды:



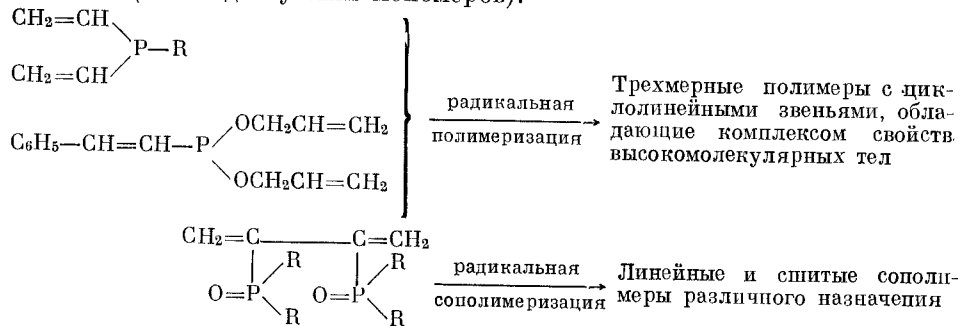
Сополиконденсацией небольших количеств бисоксиметилфосфиновой кислоты с этиленгликолем и диметилтерефталатом получен лавсан с фосфиновокислотной группой в основной цепи, придающей этому материалу ряд ценных качеств.

Присоединением фенилфосфина к непредельным соединениям получены бифункциональные мономеры — двухосновные кислоты, диолы, диамины, диалкинильные соединения, а из них — фосфорсодержащие стекла с высокими эксплуатационными свойствами, а также другие полимеры с фосфором в основной цепи.

На базе нефтяного сырья, этилена и тригалогенидов фосфора или их органических аналогов, созданы новые мономеры — производные дивинилфосфиновой кислоты, из которых синтезированы трехмерные полимеры.

В последнее время большое внимание уделялось изучению кинетики и механизма радикальной полимеризации этого типа мономеров. Оказалось, что замена активного центра в полимеризации с радикального на анионный дает возможность в определенных условиях получать высокомолекулярные растворимые полимеры со всем комплексом свойств полимерных тел.

Было показано, что применение в радикальной полимеризации диалкинильных мономеров также позволяет обойти трудности при синтезе высокомолекулярных соединений. При этом происходит компенсация малой длины линейных участков цепи их сшивкой. В частности, получены трехмерные полимеры с комплексом свойств высокомолекулярных тел, исходя из дивинилфосфинатов и диаллиловых эфиров β-стирилфосфоновой кислоты (очень доступных мономеров):



Широко изучены возможности получения полимерных материалов на основе фосфорсодержащих диенов.

Дифосфонбутadiены характеризуются высокой тенденцией к образованию сополимеров чередующейся структуры. Путем сополимеризации

тиями, направленными на улучшение почв и повышения урожайности сельскохозяйственных культур.

Так, введение полимеров в бесструктурную неокультуренную почву позволило повысить водопрочность почвенных агрегатов с 5,5 до 45—50% в среднем, а в некоторых вариантах сополимеров, например с солями Ca^{2+} , до 74%. Далее, внесение полимеров в почву оказало благоприятное влияние на рост и развитие важнейших культур — ржи и картофеля. Урожайность зерновых повышается в среднем на 20%, а картофеля до 30% (табл. 2).

Таблица 2

Урожайность озимой ржи и картофеля при обработке почвы сополимерами метакриловой кислоты

Сополимер с добавкой 0,005% металла	Без удобрений		На фоне органических удобрений		Сополимер с добавкой 0,005% металла	Без удобрений		На фоне органических удобрений	
	урожайность, ц/га	% к контролю	урожайность, ц/га	% к контролю		урожайность, ц/га	% к контролю	урожайность, ц/га	% к контролю
Рожь					Картофель				
Контроль	9,03	100,0	13,5	100,0	Контроль	51,0	100,0	76,26	100,0
Co^{2+}	9,86	109,1	16,38	121,0	Co^{2+}	71,46	138,9	98,00	128,5
Ca^{2+}	12,7	140,6	15,7	116,0	Ca^{2+}	72,84	142,2	9,34	122,4
Ni^{2+}	13,12	145,2	16,62	122,9	Ni^{2+}	71,34	139,3	101,3	132,9

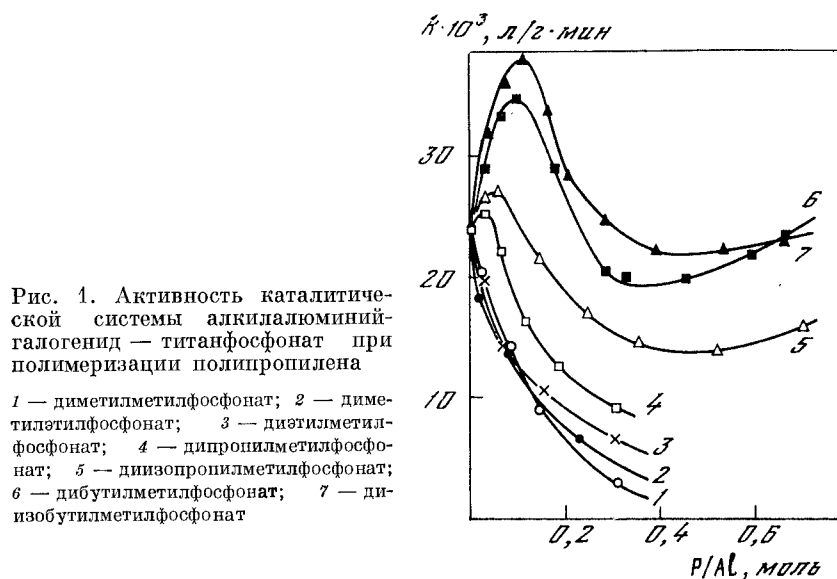
Важное значение имеют исследования по использованию некоторых фосфорорганических соединений в качестве модификаторов каталитических систем типа Циглера — Натта. Так, система $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 - \text{TiCl}_3$ в присутствии фосфонатов становится активной и позволяет получать полипропилен с высокой стереоспецифичностью (рис. 1). Фосфонаты являются хорошими регуляторами молекулярного веса и молекулярно-весаого распределения полимеров, с их помощью получают полимеры необходимой вязкости без трудоемкой и длительной стадии отмывки полимера от остатков катализатора, а при синтезе устраняется высаживание (налипание) полимера на стенки аппарата.

Эта работа внедрена на Московском нефтеперерабатывающем заводе и дала большой экономический эффект. Полипропилен при этом получается с высоким содержанием изотактической фракции (99%).

В области стереоспецифической полимеризации интересные исследования проводятся на Нижнекамском нефтехимическом комбинате, который не только быстро освоил производство изопренового каучука, но и внес большой вклад в совершенствование его технологии.

Сейчас на комбинате внедрен более активный трехкомпонентный каталитический комплекс непрерывного приготовления, что позволило снизить дозировку катализатора до 0,6%, и соответственно значительно снизить содержание в каучуке титана, вызывающего его деструкцию. Отработана дробная схема подачи шихты, обеспечивающая лучшее молекулярно-весаое распределение каучука, изучены регулирование молекулярного веса каучука на стадии полимеризации, пассивация остатков титана. Эти и другие работы позволили существенно улучшить качество каучука.

Большую роль сыграли исследования по химической очистке изопрена и изопентана от карбонильных соединений, циклопентадиена и ацетиленовых соединений. К ним примыкают работы по ингибированию термо-



полимеризации изопрена в процессе его экстрактивной дистилляции, что решило возникшую в ходе промышленного освоения изопрена крупную техническую проблему, обеспечивающую удвоение пробега основных технологических агрегатов и дало большой экономический эффект.

На Казанском заводе органического синтеза наряду с ежегодным увеличением мощности по производству полиэтилена и улучшению его качества решаются и актуальные вопросы научно-технического прогресса. В 1972 г. коллектив завода разработал технологию производства полиэтилена в автоклавном реакторе с экономическим эффектом 58 млн. руб.

Совместно с Казанским химико-технологическим институтом им. С. М. Кирова проводятся исследования по стабилизации полиэтилена при ионизирующих излучениях, внедрена в промышленность технология распределения сажи в саженаполненных композициях с помощью поверхностно-активных веществ, разрабатывается автоматический прибор для непрерывного контроля за показателем текучести расплава полимера и т. д.

Большая работа проведена коллективом по исследованию свойств и разработке областей применения низкомолекулярного полиэтилена, позволившего полностью исключить отходы производства. В частности, такой полиэтилен используется в настоящее время в промышленности как комплексный наполнитель в резинотехнических смесях.

Успешно идут работы по освоению производства сополимера этилена с винилацетатом, содержащим 10, 20 и 30% винилацетата.

На основе окисей алкиленов на заводе развернуто производство по непрерывной технологической схеме олигомеров, применяющихся в различных отраслях народного хозяйства. Наиболее крупнотоннажным является ПЭГ-35 (полиэтиленгликоль-35), по качеству не уступающий лучшим зарубежным образцам.

На Казанском заводе синтетического каучука совместно с Всесоюзным научно-исследовательским институтом синтетического каучука им. С. В. Лебедева и Научно-исследовательским институтом резиновой промышленности выполнены и внедрены в практику результаты широких исследований по синтезу кремнийорганических каучуков и получению резиновых смесей на их основе.

Особый интерес представляет разработка метода синтеза и технологии новых эффективных стабилизаторов силиконовых каучуков всех типов, что позволило перевести производство силиконовых каучуков с кис-

лотной полимеризации на более прогрессивную щелочную. Значительный экономический эффект дает внедрение силиконовых самослипающихся материалов для изоляции стыков кабелей. Эти материалы не требуют нагрева для вулканизации.

Большое значение имеют полученные полиуретановые термоэластопласты — материалы, сочетающие все положительные качества полиуретановых эластомеров (высокая механическая прочность, износостойкость) с легкостью переработки на литьевых автоматах.

Разработаны рецептуры фосфорсодержащих полиуретановых эластомеров, обладающих самогасимостью, пригодных для изготовления армированных пленочных материалов. Перспективными являются исследования по разработке уплотнительных манжет для буровой техники на основе полиуретановых эластомеров с износостойкостью.

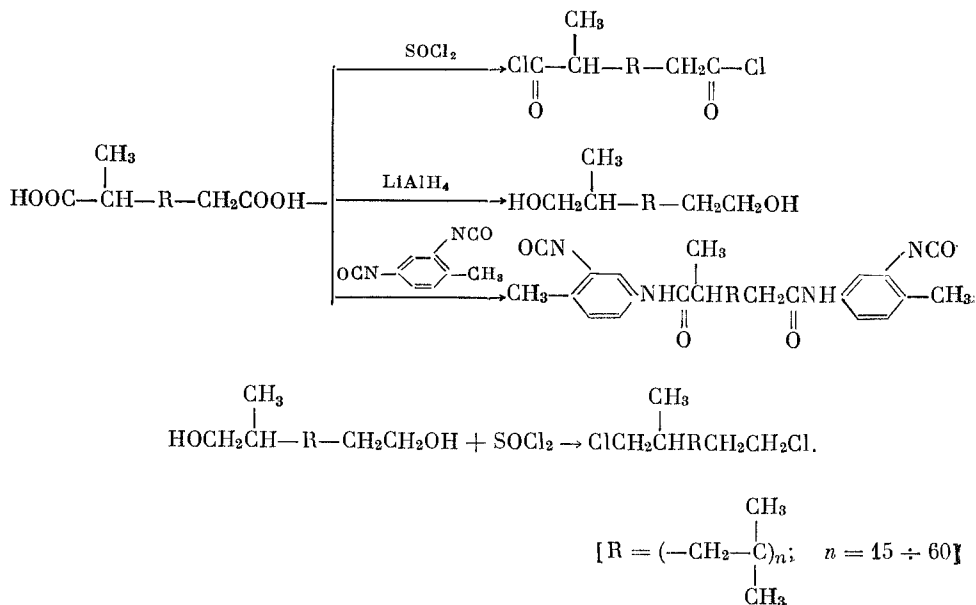
Интересные исследования по полиуретанам проводятся в Казанском химико-технологическом институте им. С. М. Кирова Ю. О. Аверко-Антонович.

На Казанском заводе синтетического каучука совместно с Казанским химико-технологическим институтом созданы латексы на основе винилиденхлорида и бутадиена ВХБ-70 и ДВХБ-75, а также тройные сополимеры, обладающие повышенными технологическими свойствами: много сделано по созданию тиоколовых герметиков, получивших широкое признание во многих отраслях народного хозяйства, в частности в крупноблочном строительстве для герметизации стыков между панелями.

Интересные исследования ведутся по синтезу бифункциональных олигомеров озонированием сополимера изобутилена с пипериленом. Разработаны условия, позволяющие получать олигоизобутилены с карбоксильными группами с мол. весом 1000—5000 и содержанием карбоксильных групп 1,5—6 вес. %, с функциональностью, близкой к двум. Эти олигомеры являются ньютоновскими жидкостями с вязкостью 1500—5000 *снз*.

Изучены закономерности реакции озонирования ненасыщенных сополимеров на основе изобутилена, определены кинетические параметры реакции.

На основе олигоизобутиленов с концевыми карбоксильными группами получен широкий круг олигомеров с различными функциональными группами:



МОДИФИКАЦИЯ И ПЛАСТИФИКАЦИЯ

В Казанском химико-технологическом институте им. С. М. Кирова найдены интересные пути повышения стабильности каучука СКИ-3 путем химической модификации его фосфорсодержащими соединениями.

Установлено, что эфиры изопренбутадиенстирилфосфиновых кислот и аллиловый эфир пирокатехинфосфористой кислоты (ПКФК), введенные на стадии синтеза полиизопрена в эквимолекулярном соотношении с катализатором, образуют растворимый в углеводородах каталитический комплекс, инициирующий полимеризацию изопрена. При этом в случае аллилового эфира ПКФК содержание звеньев 1,4-*цис*- в полимере увеличивается до 97%, а каучук не меняет свою стабильность.

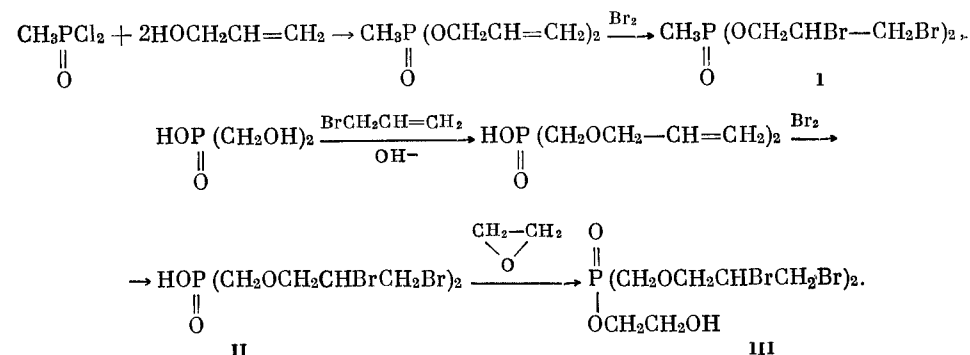
Другой путь фиксации фосфорорганических соединений на реакционноспособных группах эластомеров, получаемых в промышленности, был изучен на примере взаимодействия 1,4-*цис*-полиизопрена с диалкилфосфористыми и диалкилтиофосфорными кислотами в растворе. Наличие в макромолекулах фосфорсодержащих групп в значительной мере сказывается на их свойствах, в частности, повышает стойкость в отношении термоокислительной деструкции.

С целью получения композиционных материалов с повышенной адгезией к металлам Е. В. Кузнецовым осуществлена модификация некоторых эластомеров, например СКИ-3, бутадиен-стирольного каучука СКМС-30, АРКМ-15 и полиэтилена высокой плотности, карбоксилсодержащими полимерными комплексами полиметакриловой кислоты и амидов.

Следует отметить доступность сырья для получения полимерных комплексов, простоту аппаратного оформления процессов получения модификатора и легкость совмещения его с каучуками.

Прочность крепления к стали Ст-3 модифицированных композиций возросла в 2 раза по сравнению с чистыми каучуками, прочность крепления к металлу увеличилась на 60% для композиций на основе бутилкаучука, на 35% для бутадиен-стирольного и на 18% для нитрильного каучуков. Несколько возрастает и прочность на разрыв.

Нам кажется, что перспективны исследования Е. В. Кузнецова по модификации полимеров с целью повышения негорючести и улучшения эксплуатационных и технологических свойств с помощью антипиренов, синтез которых представлен на схеме:



Композиция на основе полиэтилена и 15 вес.% ди-(2,3-дибромпропилового)эфира метилфосфоновой кислоты (I) является самозатухающей и обладает достаточно высокими физико-механическими свойствами, морозостойкостью, адгезией к синтетическим тканям, высокой термостабильностью.

бис-2,3-Дибромпропилоксиметилфосфоновая кислота (II) и оксиэтиловый эфир бис-2,3-дибромпропилоксиметилфосфоновой кислоты (III) (6—8%) являются эффективными антипиренами для полистирола.

Антипирены приняты к промышленному производству и получают с высокими выходами на основе доступных исходных соединений.

Другим перспективным направлением являются исследования А. П. Богданова по пластификации поливинилхлорида (ПВХ) и сложных эфиров целлюлозы нитрофталатами.

Применение нитрофталатов в смеси с трифенилфосфатом для пластификации триацетата (11 : 5) по сравнению со стандартной смесью приводит к улучшению физико-механических показателей и снижению усадки пленок. Они также эффективно снижают температуру стеклования и у ацетобутирата целлюлозы. Кроме того, нитрофталаты придают ацетобутирату целлюлозы стойкость к термической и термоокислительной деструкции.

В Казанском инженерно-строительном институте В. А. Воскресенским проводятся интересные исследования по пластификации ПВХ и его сополимеров эфирами алкилфосфорных, фосфиновых, фосфоновых, гликолевых, моно- и дикарбоновых кислот. Эти пластификаторы позволяют получать негорючие ПВХ-пленки, устойчивые при старении.

Одновременно проводятся работы по изучению влияния сложноэфирных пластификаторов на термостабильность ПВХ, на основании которых сделаны выводы о большей устойчивости систем поливинилхлорид — молекулярный пластификатор по сравнению с системами поливинилхлорид — структурный пластификатор.

Большой интерес представляют также исследования по модификации ПВХ фторкаучуками (СКФ-32 и СКФ-26), которые показали, что модифицированный полимер обладает, наряду с негорючестью, морозостойкостью и высокой ударной вязкостью.

Кроме того, под руководством В. А. Воскресенского проводятся исследования по изучению и использованию полимеров в качестве конструкционных материалов в строительной практике.

СТАБИЛИЗАЦИЯ

В Казанском химико-технологическом институте им. С. М. Кирова зародилось и развивается интересное направление по синтезу и изучению фосфорорганических стабилизаторов, обладающих высокими ингибирующими свойствами в отношении многих полимеров и сохраняющих первоначальный их цвет в процессе переработки в условиях высоких температур и эксплуатации изделий из них.

Наиболее продуктивными оказались соединения трехвалентного фосфора: полифосфиты, полифосфониты, циклические эфиры фосфористой кислоты, а также синергические смеси на их основе.

Алкиларилфосфиты и полифосфиты хорошо зарекомендовали себя в отношении поливинилхлорида, полиэтилентерефталата, изопренового каучука СКИ-3, бутадиен-стирольных каучуков и резин, а полифосфониты — в отношении поликарбонатов.

Синтезированные нами в последнее время на основе алкилированных бисфенолов циклические фосфиты (стафоры), обладающие высокой термической и гидролитической стойкостью, являются эффективными стабилизаторами для ряда полимеров.

В частности, циклические эфиры надежно защищают полиэтилен высокой плотности, поли-(4-метилпентен-1) в условиях его переработки, особенно в смеси с некоторыми бисфенолами. Рецепт приготовления поли-(4-метилпентена), включающая стафор-10, принята для изготовления изделий медицинского назначения.

Стафор-10 позволяет также получать бесцветный прозрачный сополимер стирола с акрилонитрилом, способный без изменения цвета выдерживать нагрев до 200—220° С в течение длительного времени, сохраняя при этом физико-механические показатели.

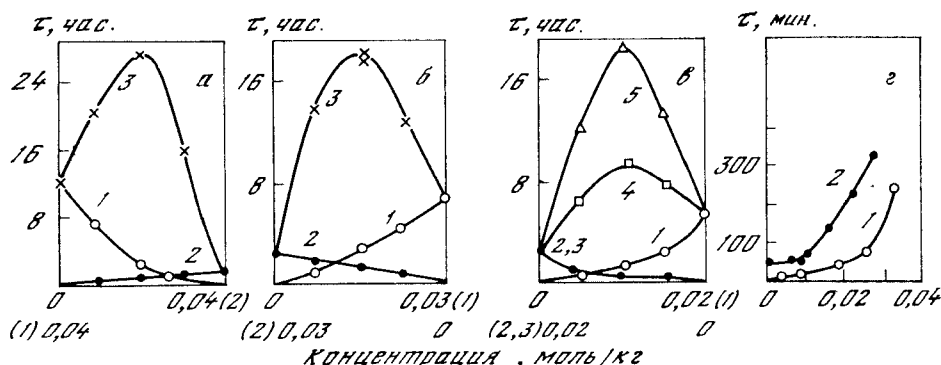


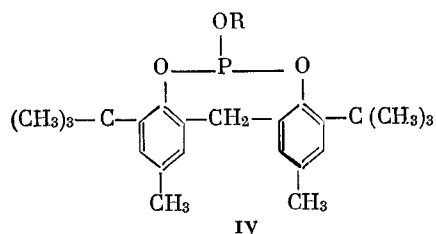
Рис. 2. Зависимость индукционного периода окисления ПЭ низкой плотности от состава смесей циклических фосфитов с разрушителями гидроперекисей ($p_{O_2} = 250$ мм рт. ст., 200°C); использовались фосфиты общей формулы IV:

а) 1 — R: α -нафтил; 2 — тридецилфосфит; 3 — смесь 1 и 2; б) 1 — R: α -нафтил; 2 — тринафтилфосфит; 3 — смесь 1 и 2; в) 1 — R: C_6H_{11} ; 2 — ДЛТДП; 3 — три- α -нафтилфосфит; 4 — смесь 1 и 2; 5 — смесь 1 и 3; г) сдвиг критической концентрации циклического эфира (R — α -нафтил) (1) в присутствии ДЛТДП (2)

Совместно с работниками Казанского завода органического синтеза разработана электроизоляционная композиция на основе полиэтилена низкой плотности и циклических фосфитов.

Высокая термическая устойчивость циклических фосфитов обусловила их эффективность при стабилизации полифениленоксида, перерабатываемого при $300\text{--}350^\circ\text{C}$. В 1974 г. планируется выпуск опытно-промышленной партии полифениленоксида, стабилизированного стафором-10.

Важно отметить, что в присутствии восстановителей гидроперекисей, например, таких, как дилаурилтиопропионат, тридецил- и тринафтилфосфиты, значительно уменьшается критическая концентрация этого класса стабилизаторов и наблюдается значительный синергический эффект (рис. 2). Данные, полученные на окислительной установке, хорошо коррелируют с результатами физико-механических испытаний и дифференциально-термического анализа образцов полиэтилена, защищенного фосфитами. Результаты, приведенные на рис. 2, получены с фосфитами общей формулы



В последние годы многое сделано по исследованию механизма ингибирующего действия фосфитов. Были идентифицированы кинетические отдельные элементарные стадии, проанализированы скорости обрыва цепей и подавления вырожденного разветвления при ингибированном фосфитами окислении полимеров, а также сформулированы кинетические критерии появления синергических эффектов при добавках к ингибиторам вторых компонентов.

В настоящее время отработаны и выданы технологические регламенты и технико-экономические расчеты для освоения эффективных фосфитов промышленностью. К сожалению, их внедрение в практику движется крайне медленно.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

В последние годы в академических и вузовских лабораториях Казани значительно расширились исследования полимеров с привлечением современных физических методов и созданы новые для изучения высокомолекулярных соединений.

У всех полученных полимеров и сополимеров изучаются термомеханические свойства, термостабильность, некоторые термомеханические параметры и микроструктура в зависимости от состава, строения и условий синтеза. Выяснено, что комплекс термомеханических свойств фосфорсодержащих полимеров имеет особенности, связанные с влиянием атома фосфора на регулярность строения и гибкость цепи.

Значительная работа проводилась в области разработки приборов и усовершенствования методик физико-химического исследования полимеров. Получила признание установка, созданная Б. Я. Тейтильбаумом, для исследования термомеханических свойств (рис. 3). Она позволяет автоматически получать термомеханические кривые как при постоянном, так и периодическом действии груза, в условиях линейного нагрева в широком интервале температур (от -120 до $+500^\circ\text{C}$).

Весьма удобным оказался прибор для автоматического турбидиметрического анализа, позволивший провести серию исследований олигомерных систем. Новым направлением явилось применение метода математического моделирования к расчету молекулярно-весовых распределений по данным турбидиметрического титрования. В итоге оказалось возможным делать определения молекулярного распределения, не прибегая к операции фракционирования и калибровке по результатам турбидиметрического анализа фракций.

При определении термодинамических параметров применяется оригинальная установка для динамической калориметрии—«тепловой мост». Наконец, при исследовании оптико-механических свойств полимеров используются поляризационно-оптические (двойное лучепреломление) и механические (релаксация и ползучесть) методы исследования, осуществляемые на прецизионной аппаратуре, сконструированной в Казанском химико-технологическом институте. Один из приборов, показанный на рис. 4, демонстрируется на ВДНХ СССР.

На кафедре молекулярной физики Казанского государственного университета А. И. Маклаковым проводятся работы по ядерному магнитному резонансу (ЯМР) в полимерах, а именно, импульсному ЯМР и ЯМР широких линий. Метод ЯМР позволяет в большинстве случаев судить раздельно о подвижности макромолекулы и пластификатора. На примере поливинилхлорида и полистирола, пластифицированных фталатами, показано, что в области температур (от -30 до $+80^\circ\text{C}$) преобладают вращательные виды движения макромолекул и пластификатора и лишь при температурах выше 80°C существенной становится их поступательная диффузия. Установлено, что движение малых молекул пластификатора описывается спектром времен корреляций, который при определенных условиях можно разделить на два, что соответствует обычному понятию «связанный» и «свободный» пластификатор. Между этими фазами может осуществляться молекулярный обмен.

Далее исследования показали, что процесс кристаллизации может также успешно изучаться методом ЯМР. Получена дополнительная и недоступная классическим методам информация о молекулярном движении, сопровождающем этот процесс. В этом отношении очень детально изучена кристаллизация полиэтилентерефталата.

Весьма перспективными являются также и теоретические работы по оценке из ЯМР-эксперимента спектров времен корреляции молекулярного движения.

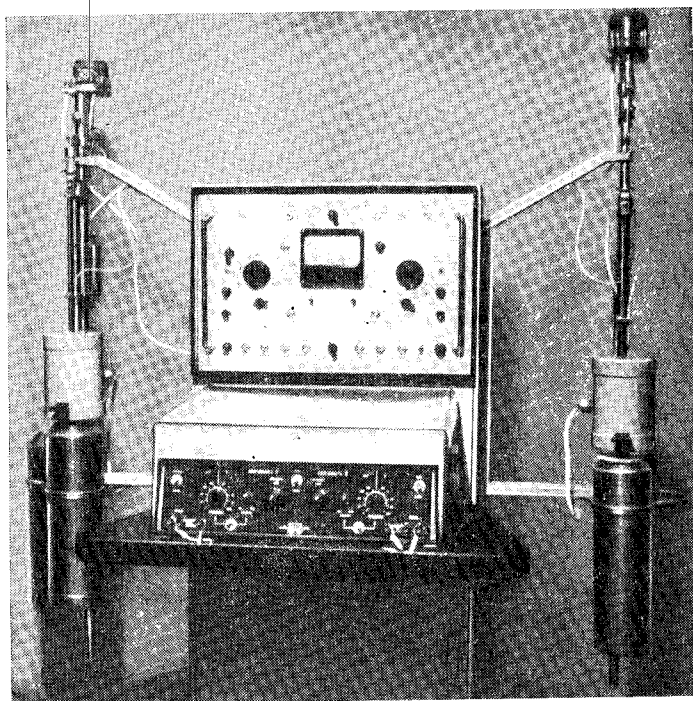


Рис. 3. Автоматическая установка для регистрации термомеханических кривых полимеров

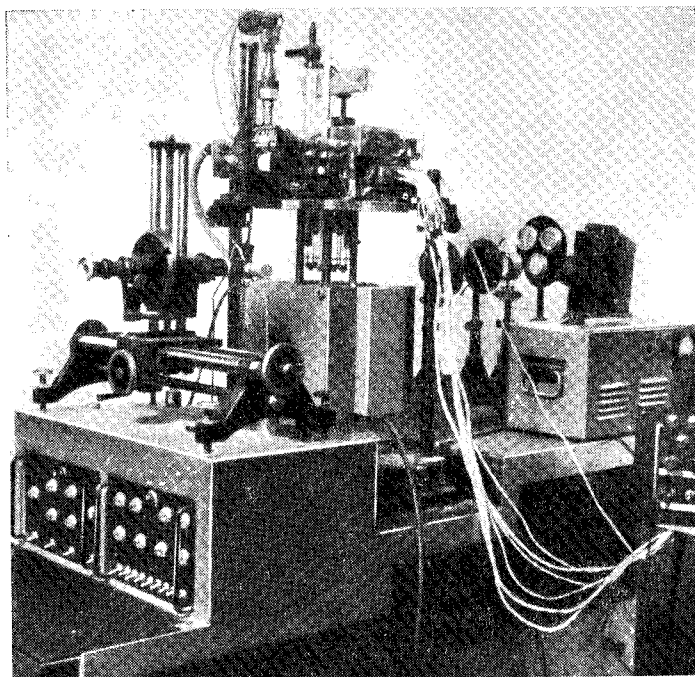


Рис. 4. Прибор для изучения релаксации и ползучести полимеров оптико-механическим методом

Методы радиоспектроскопии широко используются и в Казанском химико-технологическом институте. Большие исследования были проведены по изучению различными методами ЯМР молекулярной подвижности обширного класса эластомеров, физических механизмов ядерной релаксации, кинетики и механизма поликонденсации, миграционной полимеризации мономеров и вулканизации различных олигомеров, в частности, много сделано Л. А. Аверко-Антонович в отношении полисульфидных каучуков (тиоколов). С помощью методов ЭВНР и ЯМР Д. Г. Победимскому удалось раскрыть механизм ингибирующего действия фосфитов при термоокислительной деструкции полимеров.

ПЕРЕРАБОТКА И РЕОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ

В настоящее время Татария — крупный промышленный центр по переработке полимеров.

Ведущим и старейшим предприятием этой отрасли является Казанский химический завод им. В. В. Куйбышева, который перевел производство фото-, кино- и магнитной пленки на синтетические исходные материалы. Завод с 1968 г. выпускает улучшенные и новые сорта кинофотопленок на огнебезопасной триацетатной основе. Большой популярностью пользуются фототехническая пленка ФТ-41, заменившая импортную «Экстра», и особоконтрастная фототехническая пленка ФТ-101, изготовленные на безугарной лавсановой основе.

Большой вклад в эти достижения внес институт КазНИИтехфотопроект, разработавший новые сорта пленок на полимерной основе, совершенствующий машины, приборы и технологические процессы.

Казанский завод резиновых технических изделий значительно расширил ассортимент своих изделий, освоил новые типы стереорегулярных синтетических каучуков 1,4-*цис*-изопреновых и бутадиеновых и потребляет теперь только 10% натурального каучука.

Применение синтетических тканей позволило уменьшить вес изделий, изготавливаемых для авиационной техники, освоить выпуск уплотнительных элементов с целью разобщения продуктивных пластов при добыче нефти и газа.

В настоящее время осваиваются рукавные изделия для комбайновых агрегатов и гидротормозных систем автотранспорта.

Казанский завод «Искож» выпускает прокладочные картоны на основе синтетических латексов для автомобильной и автотранспортной промышленности, а также полимерных пленок для легкой и полиграфической промышленности. Заводом много сделано по изучению новых латексов в качестве основного проклеивающего материала, что резко повышает технические свойства изделий, особенно по изнаноустойчивости, прочности и технологичности. Они успешно заменяют новыми, созданными на Казанском заводе, латексами дорогостоящую и нетехнологичную поливинилацетатную эмульсию.

Расширяются мощности по переработке полимеров на заводе «Полилиз» и в многочисленных цехах предприятий машиностроения.

Если на заводах выполняются технологические разработки в области применения полимеров, то в вузах ведутся фундаментальные исследования, связанные с созданием научных основ переработки полимеров, в частности математических моделей этих процессов.

Математическое моделирование процессов переработки дает полную информацию о реологических свойствах перерабатываемых полимеров. В связи с этим следует отметить два направления: изучение влияния структур макромолекул и структурных превращений на реологические свойства полимерных систем и выбор соответствующих реологических моделей и аналитическое и экспериментальное изучение конкретных технологических процессов переработки.

В результате реологических исследований выяснена связь между природой каучука, степенью наполнения, а также природой наполнителя с вязкоупругими характеристиками материала. Обнаружены одинаковые релаксационные переходы у бутилкаучука и уретановых каучуков. Определены оптимальные режимы переработки, а также структурные изменения в процессе переработки и модификации полимерных материалов. Изучено влияние характера и соотношения смесей полимер—пластификатор, высокочастотного подогрева и режимов переработки на изменение реологических свойств пластифицированных полимеров.

Изучены динамические свойства различных промышленных каучуков для установления соответствия динамических и стационарных характеристик. Для линейно-вязких жидкостей проанализирована гидродинамическая ситуация при переработке и определены технологические параметры процесса, проведены теоретическое и экспериментальное исследования процесса течения в центробежном поле осаждения и фильтрации, входные эффекты при прессовании и экструзии в изотермических и не-изотермических условиях.

Дальнейшее развитие исследований в этом направлении ведется с учетом вязко-упругих эффектов и анализа влияния упругости жидкости на гидродинамическую и конвективную устойчивость.

Проводятся исследования влияния циклических деформаций на вязкоупругие свойства и соответственно на релаксационный спектр полимерных систем с целью создания новых конструкций и машин для переработки резиновых смесей.

На основании исследований реологических свойств расплавов полимеров и анализа режимов переработки разработана реологическая номограмма для расчета температуры переработки термопластических материалов, а также новые приборы для исследования реологических свойств реактопластов и термопластов. В частности, создан прибор для автоматического измерения показателя текучести непрерывным методом непосредственно на заводской установке получения полиэтилена.

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

М. Б. Лачинов, В. П. Зубов

УПРАВЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫМИ СТАДИЯМИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Радикальная полимеризация является одной из наиболее распространенных и подробно изученных реакций получения синтетических полимеров. Общая теория этого процесса была разработана относительно давно, еще в 40—50-х годах. Согласно этим представлениям механизм радикальной полимеризации в гомогенных средах с достаточной точностью может быть описан в рамках кинетики цепных газофазных реакций, если пренебречь эффектами взаимодействия реагирующих частиц со средой. При этом кинетические параметры процесса оказались предопределенными химической природой мономера и радикала, а возможности управления процессом при заданных температуре, давлении и концентрации мономера сводились к регулированию скоростей зарождения активных центров и длины материальной цепи (молекулярного веса полученных продуктов) [1, 2].

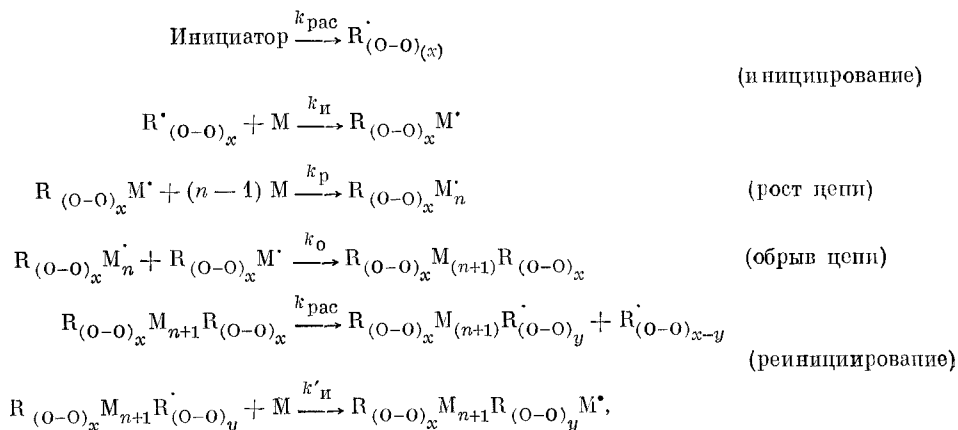
В последующие десятилетия научный интерес к области радикальной полимеризации заметно ослаб и гораздо большее внимание стало уделяться исследованиям процессов ионной и координационно-ионной полимеризации. Повышенный интерес к этим реакциям в значительной мере обусловлен тем, что по сравнению с радикальной полимеризацией в случае ионных и координационно-ионных реакций существует гораздо больше возможностей управления элементарными стадиями процесса, в особенности на стадии роста цепи. В основном эти возможности реализуются за счет участия в переходном комплексе реакции роста комплементарной частицы — противоиона или компонентов координационного комплекса.

Исследования последних лет показали, что и в области радикальной полимеризации также существуют определенные возможности управления элементарными стадиями процесса, в ряде случаев появляющихся как результат взаимодействия мономера и радикала роста цепи с реакционной средой. Эти работы позволяют пересмотреть представления о возможностях радикальной полимеризации как метода получения полимеров и возрождают интерес к этой области.

Основными элементарными стадиями радикальной полимеризации являются инициирование, рост и обрыв цепи. Дальнейшее изложение связано с рассмотрением возможностей контроля этих стадий реакции и в значительной степени основано на результатах работ, проведенных на кафедре высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ.

Инициирование. Обычно инициирование осуществляется разложением вещественных инициаторов. Считалось, что возможности управления радикальной полимеризацией на стадии инициирования сводятся только к созданию инициаторов, обеспечивающих оптимальную скорость

генерирования радикалов при заданной температуре. Действительно, к настоящему времени были созданы многочисленные радикальные инициаторы, работающие в различных температурных режимах. Однако особенностью действия обычных монофункциональных инициаторов является то, что скорость процесса и молекулярный вес образующегося продукта с ростом концентрации инициатора изменяются антибатно. Это обстоятельство вносило, казалось бы, принципиально непреодолимые ограничения в возможности интенсификации процессов получения полимеров методом радикальной полимеризации путем поиска новых высокоэффективных инициаторов. Указанное ограничение удалось «обойти» при использовании полиинициаторов [3—6] и, в частности, полиперекисей — соединений, содержащих перекисные мостики в основной цепи. Реакционную схему радикальной полимеризации, инициированной полиперекисями, можно представить в следующем виде [4]:



где $\text{R}_{(\text{O}-\text{O})_{x,y}}$ — радикал, содержащий $\text{O}-\text{O}$ -группы.

Как видно из схемы, первоначально образующиеся макромолекулы содержат в своем составе перекисные группы, при дальнейшем распаде которых (на стадии реиницирования) макромолекулы многократно вовлекаются в полимеризационный процесс, что приводит к росту молекулярного веса с глубиной превращения. Кратность реиницирования определяется количеством вошедших в макромолекулу перекисных групп и зависит от функциональности используемой полиперекиси. Тем самым удается сочетать высокие скорости полимеризации с получением высокомолекулярных продуктов. Использование полиинициаторов перспективно также для получения блоксополимеров.

Рост цепи. В период создания теории радикальной полимеризации предполагалось, что реакционная среда практически не влияет на реакцию роста цепи и что константы роста гомо- и сополимеризации, а также микроструктура образующегося полимера (при заданной температуре и давлении) полностью определяются природой взаимодействующих мономера и радикала. Исследования последних лет опровергают это укоренившееся положение. Было установлено, что даже обычные, общеупотребительные органические растворители заметно влияют на $k_{\text{р}}$, примером могут служить данные (см. табл. 1) по полимеризации метилметакрилата (ММА) [7]. Наиболее вероятной причиной этого явления, по-видимому, следует считать образование π -комплексов радикалов роста с молекулами растворителя. Образование π -комплексов с участием двойных связей мономера, вероятно, ответственно за изменение реакционной способности этилена и диенов при их радикальной полимеризации в присутствии солей серебра [8, 9].

Образование достаточно прочных донорно-акцепторных комплексов радикалов и мономеров с растворителем или специально введенными до-

Таблица 1

Влияние ароматических растворителей на элементарные константы радикальной полимеризации ММА (25° С, азо-бис-изобутиронитрил, $\lambda=365$ м.м.к) [7]

Растворитель	$v_{\text{им}} \cdot 10^4$, моль/л·сек	$k_p/k_0^{1/2}$, $\text{л}^{1/2}/\text{моль}^{1/2} \times$ $\times \text{сек}^{1/2}$	$v_{\text{ин}} \cdot 10^7$, моль/л·сек	$(k_p/k_0) \cdot 10^6$	$k_p \cdot 10^{-2}$	$k_0 \cdot 10^{-7}$
					л/моль·сек	
Бензол	0,540	0,0567	0,412	12,3	2,6	2,1
Фторбензол	0,566	0,0590	0,419	12,9	2,7	2,1
Хлорбензол	0,615	0,0638	0,422	14,45	2,8	1,95
Анизол	0,647	0,0679	0,413	16,2	2,85	1,75
Бромбензол	0,727	0,0749	0,428	18,2	3,1	1,7
Бензонитрил	0,785	0,0803	0,434	19,5	3,3	1,7

бавками за счет непосредственного участия *p*-электрона радикала или двойной связи мономера, по-видимому, может реализоваться лишь в отдельных случаях. Более характерными являются комплексы с участием функциональных групп заместителей в мономере и радикале. К настоящему времени такого рода системы изучены наиболее подробно. Рассмотрим два вида взаимодействий среды с мономерами и радикалами роста, способных приводить к заметным кинетическим, а в отдельных случаях и стереохимическим эффектам. Первый тип — это образование донорно-акцепторных комплексов функциональными группами заместителей в мономере и радикале, содержащих неподеленные электронные пары, с соединениями металлов, обладающих вакантными электронными орбиталями. Второй тип реализуется в результате возникновения комплексов функциональных групп заместителей в мономере и радикале за счет водородных связей, протонирования или ионных связей.

Влияние координационно-ненасыщенных соединений металлов (LiCl, ZnCl₂, AlBr₃ и др.) на k_p полярных виниловых мономеров (ММА, акрилонитрила) исследовали в ряде работ [10—14]. В табл. 2 и 3 приведены результаты измерения элементарных констант в системах ММА—ZnCl₂ и ММА—AlBr₃ различного состава [14].

Зависимости k_p от состава реакционной системы носят сложный экстремальный характер. Увеличение k_p при относительно невысоком содержании комплексообразователей (КО) в системе было объяснено участием молекулы КО в элементарном акте роста цепи. При этом КО может уменьшать свободную энергию активации реакции роста как за счет взаимной координации присоединившейся молекулы мономера с концом растущей цепи, так и за счет дополнительной поляризации переходного комплекса. Не исключено, что одновременно работают оба фактора.

Следует отметить, что при полимеризации полярных виниловых мономеров в присутствии протонирующих агентов в системах ММА—H₂SO₄ [15] и в системах 2-метил-5-винилпиридин (МВП) — жирные кислоты [16], приводящих только к дополнительной поляризации реагирующих частиц, изменение k_p происходит в меньшей степени, чем в присутствии координационно-ненасыщенных солей цинка и алюминия. Это подтверждает роль координации КО в реакции роста.

Изучение действия КО на кинетику полимеризации виниловых мономеров и результаты ЭПР-исследований позволили сформулировать концепцию о комплексно-связанных радикалах [14, 17—21]. Главная идея ее заключается в том, что КО преимущественно связывает концевое звено активного центра, а не мономер, поэтому кинетические эффекты КО в основном обусловлены изменением реакционной способности и даже механизма реакции роста цепи с участием комплексно-связанных радикалов. Недавно их существование было дополнительно подтверждено изу-

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации ММА в присутствии ZnCl_2 , 23°C

$\frac{[\text{ZnCl}_2]}{[\text{MMA}]}$	$k_p/k_0^{1/2},$ $\text{л}^{1/2}/\text{моль}^{1/2} \cdot \text{сек}^{1/2}$	$(k_p/k_0) \cdot 10^4$	$k_p \cdot 10^{-2}$	$k_0 \cdot 10^{-7}$
			$\text{л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$	
0	$0,058 \pm 0,003$	$0,136 \pm 0,04$	$2,44 \pm 0,76$	$1,80 \pm 0,78$
0 *	$0,051 \pm 0,001$	$0,106 \pm 0,09$	$2,5 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,6$
0,145	$0,115 \pm 0,050$	$0,288 \pm 0,10$	$4,63 \pm 3,00$	$1,6 \pm 1,36$
0,16 *	$0,128 \pm 0,002$	$0,271 \pm 0,03$	$6,4 \pm 1,0$	$2,2 \pm 0,6$
0,25	$0,188 \pm 0,018$	$0,924 \pm 0,21$	$3,83 \pm 1,03$	$0,41 \pm 0,14$
0,40	$0,293 \pm 0,111$	$2,280 \pm 0,67$	$3,77 \pm 2,30$	$0,165 \pm 0,11$

* По данным [14].

Таблица 3

Кинетические параметры полимеризации ММА в присутствии AlBr_3 , 20°C

$\frac{[\text{AlBr}_3]}{[\text{MMA}]}$	$k_p/k_0^{1/2},$ $\text{л}^{1/2}/\text{моль}^{1/2} \cdot \text{сек}^{1/2}$	k_p/k_0	$k_p \cdot 10^{-2}$	$k_0 \cdot 10^{-7}$
			$\text{л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$	
0	$0,042 \pm 0,002$	$(9,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$	$1,90 \pm 0,30$	$2,0 \pm 0,4$
0,2	$0,144 \pm 0,035$	$(3,00 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	$5,90 \pm 2,20$	$2,2 \pm 0,9$
0,35	$0,310 \pm 0,078$	$(12,0 \pm 2,5) \cdot 10^{-5}$	$8,00 \pm 3,10$	$0,66 \pm 0,2$
0,55	$0,470 \pm 0,05$	$(10,5 \pm 2,9) \cdot 10^{-4}$	$2,15 \pm 1,70$	$0,02 \pm 0,009$

Таблица 4

Основные кинетические параметры при радикальной полимеризации ДМВПМС, 23°C [28]

Реакционная среда	$v_{\text{ПМ}} \cdot 10^6,$ $\text{моль}/\text{л} \cdot \text{сек}$	$k_p/k_0^{1/2},$ $\text{л}^{1/2}/\text{моль}^{1/2} \cdot \text{сек}^{1/2}$	$(k_p/k_0) \cdot 10^6$	k_p	$k_0 \cdot 10^{-6}$
				$\text{л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$	
CH_3COOH	$13,8 \pm 0,9$	$0,610 \pm 0,030$	$6,4 \pm 0,9$	5800 ± 1500	90 ± 40
CH_3OH	$4,6 \pm 0,8$	$0,107 \pm 0,009$	$1,6 \pm 0,3$	980 ± 300	60 ± 13
$\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1)	$2,2 \pm 0,2$	$0,088 \pm 0,006$	$5,7 \pm 0,9$	170 ± 70	3 ± 1

чением реакции передачи цепи к CBr_4 при полимеризации в системах ММА— ZnCl_2 различного состава [24]. Было обнаружено, в частности, что KO приводит к уменьшению реакционной способности радикалов ПММА в реакции передачи цепи. Последний факт может быть объяснен изменением поляризации и сопряжения электронного облака в комплексно-связанных радикалах по сравнению со свободными радикалами ПММА.

Необходимо также подчеркнуть, что результаты измерения скоростей передачи цепи к CBr_4 при полимеризации ММА в присутствии ZnCl_2 подтверждают ранее высказанное предположение о большой прочности комплексов солей с радикалами роста по сравнению с прочностью соответствующих комплексов мономера. Это обусловлено большей делокализацией неспаренного электрона радикала на атомную орбиталь металла KO , чем пары π -электронов в случае комплекса мономера.

Т а б л и ц а 5

Константы скоростей элементарных реакций при полимеризации акрилат-аниона и метакрилат-аниона в водных растворах при различных рН, 23° С

рН	$k_p/k_0^{1/2}$, $л^{1/2}/моль^{1/2} \cdot сек^{1/2}$	$(k_p/k_0) \cdot 10^6$	$k_0 \cdot 10^{-8}$	k_p
			$л/моль \cdot сек$	
Акрилат-анион				
7,9±0,04	0,04±0,0012	2,5±0,3	2,6±0,27	650±85
7,9±0,04 *	0,2±0,004	12,5±0,14	2,6±0,26	3100±140
11,0±0,04	0,40±0,016	24,8±3,3	2,7±0,29	6600±925
13,6±0,04	0,17±0,006	9,1±2,0	2,8±0,26	2500±380
Метакрилат-анион				
8,0±0,04	0,046±0,001	3,2±0,3	2,1±0,20	670±80
13,6±0,04	0,13±0,007	8,7±0,4	2,3±0,23	1900±160

* 1,5N раствор NaCl₂.

* 1,5N раствор NaCl₂.

Заметное влияние среды на k_p было обнаружено в тех случаях, когда функциональные группы мономера и радикала способны участвовать в образовании солевых и водородных связей [15, 16, 22—32]. В качестве примеров рассмотрим недавно полученные данные о полимеризации ионогенного мономера — четвертичной соли МВП в средах различной полярности [26—28], а также результаты полимеризации акриловой (АК) и метакриловой (МАК) кислот в водных растворах в области значений $pH > 8$, созданных различными нейтрализующими агентами [29—32]. В табл. 4 приведены результаты измерения элементарных констант радикальной полимеризации 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата (ДМВПМС) в растворах водного метанола, абсолютного метанола и ледяной уксусной кислоты.

При переходе от водного к абсолютному метанолу уменьшается сольватирующая способность растворителя, это снижает электростатическое отталкивание между мономером и радикалом роста, в результате чего происходит увеличение k_p . Кондуктометрические измерения подтверждают, что при замене абсолютного метанола его водной смесью происходит увеличение степени диссоциации мономерной и полимерной солей. В этом примере влияние среды проявляется через состояние ионогенных групп в активном центре и мономере, что ранее было обнаружено только в случаях ионной полимеризации. Дополнительное резкое увеличение k_p в ледяной уксусной кислоте не может быть объяснено только изменением сольватирующей способности растворителя. Как показали электрохимические измерения, мономер в растворе ледяной уксусной кислоты образует ионные ассоциаты — тройники, которые, по-видимому, дополнительно благоприятствуют протеканию реакции роста.

В табл. 5 приведены результаты измерения элементарных констант при полимеризации акрилат- и метакрилат-анионов в водных растворах при щелочных рН, установленных добавлением NaOH [31, 32]. Видно, что увеличение рН раствора для обоих мономеров приводит к возрастанию k_p . Увеличение ионной силы раствора введением низкомолекулярного электролита NaCl при постоянном рН также способствует увеличению k_p . Авторы [31, 32] отмечают, что увеличение скорости полимеризации солей АК и МАК в щелочной области зависит от природы катиона нейтрализующего агента. Полученные результаты были интерпретированы в рамках концепции ионных пар. Предполагается, что участие катиона нейтрализующего агента в переходном состоянии реакции роста снижает энергию

активации за счет уменьшения электростатического отталкивания одноименно заряженных мономера и радикала. Высоким значениям pH соответствуют более высокие концентрации катионов, а следовательно, и большая доля активных центров, существующих в виде ионных пар. Аналогичный эффект увеличения k_p может быть достигнут и при фиксированном pH раствора добавлением нейтральной соли.

Падение скорости полимеризации МАК и k_p в сильно щелочной области (pH 13,6) авторы [31, 32] объясняли изменением конформационного состояния растущих цепей и их сворачиванием в полимерном клубке, а также возможным изменением локальной концентрации заряженных молекул мономера вблизи активного конца макрорадикала.

Важно подчеркнуть, что специфические особенности управления реакцией роста ионогенных мономеров заложены в самой природе этих соединений. Для изменения k_p не обязательно введение в полимеризующуюся систему специальных добавок — KO.

При полимеризации ионогенных мономеров были обнаружены значительные эффекты стереорегулирования. Так, при полимеризации МАК при 60° С в присутствии изобутиламина и аммиака в качестве нейтрализующих агентов был получен полимер с содержанием синдиотактических триад до 85% [32]. Эффект стереорегулирования обусловлен увеличением $\Delta(\Delta H^*)$ и $\Delta(\Delta S^*)$ (см. табл. 6).

Таблица 6

Величины $\Delta(\Delta H^*)$ и $\Delta(\Delta S^*)$ при полимеризации метакрилат- и акрилат-анионов в водных растворах

Мономер	Нейтрализующий агент	pH раствора	$\Delta(\Delta H^*)$, ккал/моль	$\Delta(\Delta S^*)$, э.е.
Метакрилат-анион	NaOH	7,0	0,9	—0,75
		7,9	1,2	0,45
		12,0	2,24	3,36
	NH ₄ OH	8,4	3,0	4,5
Акрилат-анион	NaOH	7,9	1,6	3,45
		10,8	2,4	5,3

Температурный коэффициент микротактичности при полимеризации полярных виниловых мономеров в присутствии больших количеств KO оказывается близким к нулю [20, 33, 34]. Механизм этого явления, по-видимому, связан с влиянием KO на конформацию конца растущей цепи [20].

Возможности управления элементарной реакцией роста отчетливо проявляются на примере совместной полимеризации в системах, где один или оба сомономера способны взаимодействовать с молекулами реакционной среды. Эти результаты существенно дополняют данные гомополимеризации, а в совокупности позволяют понять механизм полимеризационного процесса. Количество публикаций, посвященных исследованию влияния реакционной среды на параметры радикальной сополимеризации, намного превышает количество работ, в которых изучены аналогичные эффекты при гомополимеризации. Поэтому в данном обзоре будут приведены только некоторые результаты, позволяющие делать заключение об общих закономерностях этих процессов.

Влияние координационно-ненасыщенных солей металлов на сополимеризацию виниловых мономеров подробно рассмотрено в работах [20, 35—55]. В зависимости от способности сомономеров образовывать комплекс с вводимыми добавками возможны два предельных случая. Первый слу-

чай, когда один из сомономеров практически не взаимодействует с комплексобразователем. При сополимеризации комплексобразующих полярных виниловых мономеров с мономерами, имеющими пониженную плотность заряда двойной связи в присутствии КО, наблюдали одностороннее обогащение сополимера. В табл. 7 приведены результаты сополимеризации пары метилметакрилат — випилиденхлорид (ММА — ВХ) в присутствии $ZnCl_2$ и $AlCl_3$.

Т а б л и ц а 7

Сополимеризация ММА с ВХ в присутствии $ZnCl_2$ и $AlCl_3$ [36, 37]

[КО]/[ММА]	r_1	r_2	[КО]/[ММА]	r_1	r_2
Комплексобразователь $ZnCl_2$			Комплексобразователь $AlCl_3$		
0	2,5	0,5	0	2,4	0,4
0,12	13,7	0,4	0,1	4,6	0,3
0,30	15,0	0,6	0,4	2,1	0,2
0,57	14,5	0,4	0,7	1,4	0,1
0,68	15,0	0,5			

П р и м е ч а н и е. При измерениях r_1 и r_2 ошибка опыта $\pm 0,1$.

При сополимеризации комплексобразующих полярных виниловых мономеров с электронодонорными мономерами введение КО приводит к одновременному уменьшению констант сополимеризации и образованию чередующихся сополимеров [36, 37, 40—52] (например, при сополимеризации ММА со стиролом в присутствии $ZnCl_2$, см. табл. 8).

Т а б л и ц а 8

Сополимеризация ММА(M_1) со стиролом в присутствии $ZnCl_2$ [36, 37]

[$ZnCl_2$]/[ММА]	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
0	$0,45 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,03$	0,212
0,05	$0,25 \pm 0,02$	$0,49 \pm 0,03$	0,122
0,15	$0,23 \pm 0,05$	$0,41 \pm 0,1$	0,094
0,20	$0,15 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,06$	0,056
0,25	$0,10 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,08$	0,040
0,40	$0,056 \pm 0,003$	$0,25 \pm 0,03$	0,014

Вывод о чередовании звеньев в продуктах реакции был подтвержден исследованием микроструктуры сополимеров методом ЯМР [19, 43]. Важно отметить, что в реакцию чередующейся сополимеризации с комплексно-связанными полярными виниловыми мономерами легко вступают донорные мономеры аллилового ряда (пропилен, випилциклогексен и др.), практически не способные давать полимерные продукты в условиях обычной радикальной гомо- или сополимеризации из-за низкой активности двойной связи и реакции деградиационной передачи цепи.

При сополимеризации ММА с 2,6-дихлорстиролом, мономером, эффективный заряд двойной связи которого выше, чем у ВХ, но ниже, чем у стирола, удалось наблюдать в зависимости от природы КО переход от одностороннего обогащения сополимера звеньями ММА в присутствии $ZnCl_2$ к появлению тенденции к чередованию в присутствии $AlCl_3$, поляризующее действие которого существенно выше, чем у $ZnCl_2$ [36].

Механизм влияния КО в рассмотренных системах состоит в изменении энергии сопряжения и дополнительной поляризации в мономере и радикале при связывании их в комплекс при сохранении обычной аддиционной схемы радикальной полимеризации. К этому выводу приводят результаты непосредственного исследования природы активных центров и механизмов элементарных актов методом ЭПР [19, 52].

Во втором предельном случае, когда оба сомономера образуют одиотипные комплексы, близкие по прочности (например, эфиры акриловой и метакриловой кислот в присутствии $ZnCl_2$, $AlCl_3$) было обнаружено, что уже при относительно невысоком содержании КО эффективные константы сополимеризации стремятся к единице (см. табл. 9). При этом

Т а б л и ц а 9

Сополимеризация MMA — MA в присутствии $ZnCl_2$ и $AlBr_3$ [35—37]

$\frac{[KO]}{[MMA] + [MA]}$	r_1	r_2	$\frac{[KO]}{[MMA] + [MA]}$	r_1	r_2
Комплексообразователь $ZnCl_2$			Комплексообразователь $AlBr_3$		
0	2,4	0,4	0	2,3	0,4
0,15	1,3	0,7	0,075	1,8	0,8
0,33	1,0	1,0	0,15	1,1	0,9
0,45	1,0	0,9	0,40	1,0	1,0
0,64	1,0	1,0			

П р и м е ч а н и е. При измерениях r_1 и r_2 ошибка опыта $\pm 0,1$.

различия в реакционных способностях мономеров исчезают. Этот факт не может быть объяснен изменением поляризации и сопряжения в комплексно-связанных мономере и радикалах и несомненно свидетельствует о координирующем действии КО в реакции роста. Если же функциональные группы сополимеров, которые участвуют в комплексообразовании, различны, например для пары метилметакрилат—акрилонитрил, то эффект выравнивания констант сополимеризации в присутствии КО пропадает [53—55].

Естественно, что указанные случаи не исчерпывают всего многообразия влияния КО на сополимеризационные системы. Но и приведенные результаты показывают, что использование КО позволяет не только изменять суммарный состав продуктов реакции, но и регулировать характер распределения звеньев в цепи сополимера.

Существенное изменение параметров радикальной сополимеризации наблюдается и при образовании водородных связей молекул растворителя с функциональными группами мономера и радикалов роста. Так, в ряде работ было обнаружено влияние доноров протонов на радикальную сополимеризацию с участием изомерных винилпиридинов [56, 57], акриламида и метакриламида [58—60], N-винилпирролидона [61]. Эти результаты авторы объясняли изменением реакционной способности мономеров и соответствующих радикалов за счет образования водородных связей с функциональной группой заместителя.

Влияние среды на константы сополимеризации и микроструктуру цепей отчетливо проявляется в случае мономеров, содержащих ионогенные группы. Основным фактором, позволяющим изменять состав и распределение звеньев в сополимере, является состояние ионных пар. Эти эффекты были продемонстрированы на примере сополимеризации 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата с МВП и с метилакрилатом [26—28]. Из полученных результатов следует, что с увеличением сольватирующей способности растворителя эффективные константы сополимеризации закономерно меняются. В случае сомономера с донорным замес-

Т а б л и ц а 10

Сополимеризационные параметры системы МВП (M_1) — ДМВПМС (M_2) в зависимости от состава растворителя, $[M_1] + [M_2] = 1,33 \text{ моль/л}$, 50°C

Растворитель	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
CH_3OH	$0,58 \pm 0,05$	$0,98 \pm 0,15$	0,57
$\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} (4 : 1)$	$0,54 \pm 0,04$	$0,42 \pm 0,05$	0,23
$\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} (1 : 1)$	$0,30 \pm 0,02$	$0,01 \pm 0,01$	0,003
$\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} (1 : 1) + \text{NaBr}$	$0,40 \pm 0,10$	$0,20 \pm 0,05$	0,08
CH_3OH^*	$0,30 \pm 0,06$	$0,35 \pm 0,06$	0,10

* $[M_1] + [M_2] = 0,1 \text{ моль/л}$.

тителем (МВП, см. табл. 10) существенно возрастает тенденция к чередованию мономерных звеньев.

Эти данные могут быть объяснены, как и в случае гомополимеризации ДМВПМС, диссоциацией ионных пар, что приводит к электростатическому отталкиванию одноименно заряженных мономера и радикала ДМВПМС в переходном состоянии. Повышение ионной силы раствора путем введения нейтральной соли, например NaBr, подавляющей диссоциацию реагирующих частиц, или увеличением концентрации ионогенного мономера снижает тенденцию к чередованию. Изменение константы сополимеризации ДМВПМС при переходе от абсолютного метанола к водному превышает примерно на порядок соответствующее изменение k_p при гомополимеризации этого мономера. Такое расхождение свидетельствует о том, что состояние ионной пары сказывается на поляризации электронного облака радикала роста, оканчивающегося звеном ДМВПМС, изменяя скорость присоединения к последнему не только «своего», но и «чужого» мономера. Влияние ионных пар, а также дополнительные возможности использования комплексообразования при сополимеризации ионогенных мономеров были подробно изучены на примере сополимеризации МАК и АК с виниловыми мономерами [62, 63]. Некоторые из полученных данных приведены в табл. 11. Наблюдаемый эффект изменения состава сополимеров в основном обусловлен изменением скорости лишь одной из четырех возможных реакций роста — присоединения метакрилат-аниона к «своим» радикалам.

Т а б л и ц а 11

Эффективные константы сополимеризации метакрилат-аниона (M_1) с N-винилпирролидоном и акриламидом в водных растворах, 60°C (рН установлен добавлением NaOH)

Среда (рН)	r_1	r_2	Среда (рН)	r_1	r_2
Метакрилат-анион — N-винилпирролидон			Метакрилат-анион — акриламид		
8	$0,65 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,01$	8	$0,25 \pm 0,03$	$0,12 \pm 0,02$
8*	$0,90 \pm 0,04$	$0,30 \pm 0,03$	8*	$1,36 \pm 0,02$	$0,18 \pm 0,01$
10	1,4	$0,30 \pm 0,01$			

* 2N раствор NaCl.

Обрыв цепи. Обрыв цепи в отсутствие ингибитора осуществляется в результате взаимодействия двух макрорадикалов, лимитирующими стадиями которого являются взаимная диффузия клубков или их сегментов (см., например, [64—66]). Константа бимолекулярного обрыва цепи (k_0)

оказывается тем самым практически не зависящей от реакционной способности радикала и определяется лишь физико-химическими параметрами системы (вязкостью среды, растворимостью, гибкостью макромолекул и т. д.).

В соответствии с этим, казалось бы, трудно ожидать заметного влияния КО на k_0 за счет изменения реакционной способности радикалов при взаимодействии их активных концов с частицами реакционной среды. Действительно, как видно из табл. 2 и 3, k_0 при радикальной полимеризации MMA не меняется в присутствии КО вплоть до соотношений $[KO]/[MMA] = 0,2 \div 0,3$, т. е. при концентрациях КО, достаточных для связывания большей части активных концов растущих цепей.

Однако при больших концентрациях $ZnCl_2$ и $AlBr_3$ в реакционной системе наблюдается резкое падение k_0 . Одновременно происходит увеличение порядка реакции по скорости инициирования, т. е. в системе наряду с квадратичным обрывом заметную роль начинает играть линейная гибель активных центров. Эти эффекты, как было показано в работе [14], обусловлены не изменением реакционной способности концевых звеньев макрорадикалов, а изменением конформации и диффузных характеристик клубков макрорадикалов в результате взаимодействия их промежуточных звеньев с молекулами КО. Отсюда следует, что возможности управления реакцией обрыва цепи, по-видимому, должны быть связаны с воздействием реакционной среды и введенных добавок на физико-химические характеристики макрорадикалов и межмолекулярные взаимодействия в полимеризующейся системе.

Отмеченное выше падение k_0 в системах MMA—КО происходит уже на начальных стадиях превращения. Более значительные эффекты наблюдаются при полимеризации в этих системах на глубоких стадиях превращения [67]. Авторы предполагают, что основная роль КО сводится к структурированию образующегося полимера, повышающему вероятность захвата и стабилизации макрорадикалов.

Эти эффекты еще более усиливаются при снижении температуры реакции. При полимеризации в ходе размораживания предварительно γ -облученной при $-196^\circ C$ системы $ZnCl_2$ —бутилметакрилат (БМА) состава $[ZnCl_2]/[БМА] = 0,41$ выше температуры стеклования смеси, т. е. в жидкой фазе, вообще не наблюдали реакции гибели макрорадикалов [68]. В этих условиях удалось осуществить радикальную полимеризацию по механизму «живых» цепей, ранее известному только в ионной полимеризации. Последнее было подтверждено фактами прямой пропорциональности скорости постполимеризации концентрации активных центров, фиксируемой методом ЭПР, совпадением рассчитанных при разных концентрациях активных центров и экспериментально определенных значений молекулярных весов полученных полимеров, а также узостью их МВР.

Недавно удалось найти условия жидкофазной квазигомогенной радикальной полимеризации, при которой реакция квадратичного обрыва цепи практически отсутствует уже при нормальной, комнатной температуре [69, 70]. Было обнаружено, что в смесях MMA с H_3PO_4 полимеризация после выключения инициирующего УФ-облучения не затухает, а продолжается с постоянной, хотя и несколько меньшей скоростью вплоть до полного исчерпания мономера в реакционной смеси (полимеризация в отсутствие УФ-облучения не происходит). Молекулярный вес в ходе постполимеризации линейно растет с конверсией, а число цепей остается постоянным. Минимальная степень превращения, после которой удалось зафиксировать незатухающий постэффект, равна $\approx 0,5\%$. Исследования реакций передачи цепи и ингибирования показали, что H_3PO_4 не влияет заметным образом на реакционную способность радикалов роста. Объяснение обнаруженному эффекту основано на том, что фосфорная кислота, связываясь с образующимся полимером, способствует формированию достаточно устойчивых структурных элементов. Макрорадикал, вовлеченный

в сформированную таким образом структурную «сетку», оказывается неспособным к реакции с другими макрорадикалами, однако сохраняет способность к взаимодействию с мономером, передатчиком цепи и ингибитором.

В случае ионогенных мономеров реакцией обрыва, так же как реакцией роста цепи, удается управлять, изменяя степень диссоциации ионных пар в заместителях. Диссоциация ионогенных функциональных групп заместителей в полимерном клубке изменяет жесткость цепи, приводит к появлению электростатического отталкивания при сближении концов макрорадикалов, а следовательно, влияет и на k_0 . Этот эффект был отчетливо продемонстрирован на примере радикальной полимеризации четвертичной соли 2-метил-5-винилипиридина с диметилсульфатом в различных растворителях (см. табл. 4). Из данных табл. 4 видно, что с ростом сольватирующей способности растворителя в ряду $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1), приводящей к дополнительной диссоциации функциональных групп полимера, происходит закономерное уменьшение k_0 .

Рассмотренные выше примеры далеко не исчерпывают возможности управления реакцией обрыва цепи, связанные с изменением конформации и межмолекулярных взаимодействий макрорадикалов. Другими примерами подобных систем, по-видимому, являются полимеризация в условиях образования комплексов макрорадикалов с комплементарными макромолекулами (матричная полимеризация) [71], полимеризация ММА с образованием стереокомплекса с изотактическим полимером [72], полимеризация мономеров с объемными анизотропными заместителями, способствующими самоорганизации цепей образующихся макромолекул [73].

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. С. Багдасарьян. Теория радикальной полимеризации. М., «Наука», 1966.
2. К. Бамфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М., ИЛ, 1961.
3. T. H. George, J. R. Ward. J. Polymer Sci., **A1**, N 41, 2909 (1973).
4. С. С. Иванчев, Т. А. Толпыгина, А. И. Присяжнюк, А. И. Галибей. Высокомолекуляр. соед., **B12**, 466 (1972).
5. Ю. Л. Жеребин, С. С. Иванчев, Ю. А. Анисимов. ЖОрХ, **8**, 41 (1972).
6. Н. С. Цветков. Диссертация. Львовский гос. ун-т, 1972.
7. G. Henrichi-Olive, S. Olive. Makromol. Chem., **96**, 221 (1966).
8. T. Otsu, Y. Kinoshita, A. Nakamachi. Makromol. Chem., **115**, 275 (1968).
9. G. Bier, G. Messwarb. Angew. Chem., **1962**, 225.
10. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnson. Proc. Roy. Soc. (London), **A241**, 364 (1957); J. Polymer Sci., **120**, 355 (1958).
11. C. H. Bamford, S. Brumby, R. P. Wayne. Nature, **209**, 292 (1966).
12. C. H. Bamford, S. Brumby. Makromol. Chem., **134**, 159 (1970).
13. J. Ulbricht. J. Polymer Sci., **C16**, 3747 (1968).
14. М. Б. Лачинов, Б. М. Абу-эль-Хаир, В. П. Зубов, В. А. Кабанов. Высокомолекуляр. соед., **A15**, 504 (1973).
15. Б. М. Абу-эль-Хаир, М. Б. Лачинов, В. П. Зубов, В. А. Кабанов. Высокомолекуляр. соед., **A17**, 831 (1975).
16. И. В. Савинова, А. И. Курилова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов. ДАН СССР, **197**, 355 (1971).
17. V. A. Kabanov. IUPAC International Symposium on Macromolecular Chemistry. Budapest, 1969, p. 453.
18. В. Б. Голубев, В. П. Зубов, Л. И. Валуев, Г. С. Наумов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин. Высокомолекуляр. соед., **A11**, 2689 (1969).
19. V. P. Zubov. Pure and Appl. Chem., **8**, 69 (1971).
20. В. П. Зубов, В. А. Кабанов. Высокомолекуляр. соед., **A13**, 1305 (1971).
21. М. Б. Лачинов, Т. Р. Асламатова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов. Высокомолекуляр. соед., **A17**, 1146 (1975).
22. Ю. Л. Спиринов, Г. С. Яцимирская. ТЭХ, **4**, 849 (1968).
23. А. В. Ангелова, Ю. Л. Спиринов, Р. Е. Ковальчук. Высокомолекуляр. соед., **A12**, 2703 (1970).
24. В. Ф. Громов, А. В. Матвеева, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Е. И. Мирохина. ДАН СССР, **179**, 374 (1968).
25. В. Ф. Громов, А. В. Матвеева, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин. Высокомолекуляр. соед., **A9**, 1444 (1967).
26. В. Р. Георгиева, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин. ДАН СССР, **190**, 1128 (1970).
27. В. Р. Георгиева, М. Б. Лачинов, В. П. Зубов, В. А. Кабанов. Высокомолекуляр. соед., **B14**, 83 (1972).

28. В. Р. Георгиева. Диссертация. Московский гос. ун-т, 1974.
29. В. Г. Попов, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин. Высокомол. соед., **A14**, 117 (1972).
30. Т. М. Карапутадзе, А. И. Курилова, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов. Высокомол. соед., **B14**, 323 (1972).
31. V. A. Kabanov, D. A. Tophiev, T. M. Karaputadse. J. Polymer Sci., **C42**, 173 (1973).
32. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, Т. М. Карапутадзе. ДАН СССР, **206**, 115 (1972).
33. S. Okuzawa, H. Hirai, S. Nakishima. J. Polymer Sci., **A1**, N 7, 1039 (1969).
34. T. Ikegami, H. Hirai. Chem. Comm., 1969, 159.
35. Л. И. Валуев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин. ДАН СССР, **185**, 342 (1969).
36. Л. И. Валуев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин. Высокомол. соед., **A15**, 1360 (1973).
37. L. I. Valuev, V. P. Sybov, V. A. Kabanov, V. A. Kargin. J. Polymer Sci., **A1**, N 9, 833 (1971).
38. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, И. Л. Морозова, Н. А. Сенина. Высокомол. соед., **B11**, 659 (1969).
39. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Л. Л. Смирнова, Н. Н. Славницкая, Н. Л. Хватова, В. Н. Кашаева. Высокомол. соед., **A13**, 1414 (1971).
40. T. Kagiya, T. Matsuda, K. Zuchi. J. Macromol. Sci., **A6**, 1349 (1972).
41. G. Wentworth, J. R. Sechrist. J. Polymer Sci., **B9**, 539 (1971).
42. B. Yamada, J. Kusuki, T. Otsu. Makromol. Chem., **137**, 29 (1970).
43. M. Hirooka, H. Yabuuchi, J. Iseki, J. Nakai. J. Polymer Sci., **A1**, N 6, 1381 (1968).
44. S. Jabumoto, K. Ishii, K. Arita. J. Polymer Sci., **A1**, N 7, 1577 (1969).
45. J. Furukawa, E. Kobayashi, I. Iseda. J. Polymer Sci., **1**, 155 (1970).
46. J. Furukawa, E. Kobayashi, I. Iseda. J. Polymer Sci., **B8**, 47 (1970).
47. T. Ikegami, H. Hirai. J. Polymer Sci., **A1**, N 8, 195 (1970).
48. N. G. Gaylord, A. Takahashi. J. Polymer Sci., **B6**, 743, 749 (1968).
49. B. Pathaik, A. Takahashi, N. G. Gaylord. J. Makromol. Sci., Chem., **A4**, 143 (1970).
50. N. G. Gaylord, H. Antropiusova. J. Polymer Sci., **B8**, 183 (1970).
51. S. Pasynkewich, W. Kuran, T. Dien. J. Polymer Sci., **A1**, N 7, 2411 (1969).
52. Г. С. Георгиев, Н. П. Аполлонова, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов. Высокомол. соед., **A15**, 2714 (1973).
53. Ю. Д. Семчиков. Диссертация. Горьковский гос. ун-т, 1974.
54. H. C. Haas, E. R. Karlin. J. Polymer Sci., **9**, 588 (1952).
55. H. C. Haas. Makromol. Chem., **80**, 232 (1964).
56. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашаева. Высокомол. соед., **B10**, 57 (1968).
57. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, В. Н. Вахрушева. ДАН СССР, **154**, 1135 (1964).
58. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашаева. Высокомол. соед., **B13**, 138 (1971).
59. G. Saini, A. Leoni, S. Franco. Makromol. Chem., **144**, 235 (1971).
60. G. Saini, A. Leoni, S. Franco. Makromol. Chem., **146**, 165 (1971).
61. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашаева. Высокомол. соед., **B12**, 377 (1970).
62. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев. Высокомол. соед., **A13**, 1324 (1971).
63. Д. А. Топчиев, Р. З. Шакиров, Л. П. Калинина, Т. М. Карапутадзе, В. А. Кабанов. Высокомол. соед., **A14**, 581 (1972).
64. A. M. North. Chemistry and Industry, 1968, 1295.
65. G. V. Shulz. Chem. Technol., **3**, 220 (1973).
66. С. В. Козлов, И. М. Бельговский, Н. С. Епикоплян. Высокомол. соед., **B1**, 46 (1971).
67. В. П. Зубов, Л. И. Ефимов, В. И. Арулин, М. Б. Лачинов, Б. М. Абу-эль-Хаир, А. К. Бонецкая, В. А. Кабанов. Высокомол. соед., **B15**, 588 (1972).
68. Г. С. Георгиев, А. М. Каплан, В. П. Зубов, В. Б. Голубев, И. М. Баркалов, В. И. Гольдманский, В. А. Кабанов. Высокомол. соед., **A14**, 177 (1973).
69. Е. С. Гарина, Т. М. Кузнецова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов. ДАН СССР, **209**, 380 (1973).
70. Е. С. Гарина, Е. Г. Лагуткина, В. П. Зубов, В. А. Кабанов. Высокомол. соед., **B14**, 563 (1972).
71. О. А. Алексина. Диссертация. Московский гос. ун-т, 1972.
72. О. В. Орлова. Диссертация. М., ИНХС АН СССР, 1972.
73. А. А. Батулин, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Е. И. Рюмцев. ДАН СССР, **202**, 587 (1972).

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ КАК ОБЩИЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

Первое сообщение о применении поликонденсации для синтеза полимеров относится к 1833 г., когда Гей-Люссак и Пелузе [1] получили первый синтетический полиэфир при поликонденсации оксикислоты. Вслед за этим появлялось год от года все больше и больше сообщений, касающихся различных синтезов полимеров с помощью процессов поликонденсации. Так, в 1835 г. Либих [2] получил ацетальдегидную смолу, в 1847 г. Берцелиус [3] синтезировал первый разветвленный сложный полиэфир, в 1859 г. Бутлеров [4] поликонденсацией подистого метилена получил полиформальдегид. В 1872 г. Байер [5] впервые осуществил синтез фенол-формальдегидного полимера, на основе которого Бакеланд [6] и Петров [7] создали промышленное производство фенол-формальдегидных полимеров (бакелит и карболит).

Работы Карозерса [8] по исследованию поликонденсации дикарбоновых кислот с диаминами и гликолями явились важным этапом в развитии поликонденсации. Открытие Андриановым [9] полисилоксанов в 1937 г. привело к появлению новой ветви поликонденсации, а именно синтеза полимеров с неорганическими главными цепями молекул [10]. В последующие годы мы имеем все возрастающее количество исследований, относящихся к области поликонденсации [11, 12].

Таким образом, в настоящее время поликонденсация как синтетический процесс дала науке и технике огромное количество полимерных структур и сыграла важную роль в формировании основных представлений полимерной науки [11, 12]. Необходимо подчеркнуть, что процессы поликонденсации имеют большое значение как метод синтеза природных полимеров, потому что многие важнейшие биополимеры, такие, как белки, нуклеиновые кислоты, натуральный каучук, целлюлоза, крахмал, гликоген, хитин, пентозаны и многие другие, так же как и ферменты, энзимы и гормоны, очевидно, получают в живых организмах с помощью различных процессов поликонденсации, и таким образом этот процесс широко представлен в природе.

Поскольку в живом организме происходит постоянная циркуляция крови и лимфы, то непрерывно подводятся и удаляются вещества, необходимые для синтеза всевозможных полимерных структур: нуклеиновых кислот, белков, углеводов и др. В этих условиях удаление получающихся побочных низкомолекулярных продуктов не представляет трудностей, и поэтому основными реакциями образования полимерных структур в живом организме являются реакции поликонденсации. Немалое значение при этом имеет также и то обстоятельство, что поликонденсация по самой своей природе может обеспечить значительное разнообразие полимерных структур, получаемых при ее помощи, что и нужно живому организму для выполнения всех его многочисленных функций. Большое развитие процессов поликонденсации и исследований, проводимых в этой области, находит свое отражение в специальных симпозиумах и совещаниях. Так, уже стало хорошей традицией проведение научных симпозиумов по поликонденсации в связи с совместным многосторонним сотрудничеством ученых социалистических стран. Всевозможные конференции, на которых обсуждаются вопросы полимерной химии, также содержат в качестве обсуждаемого материала значительное количество работ, относящихся к области поликонденсации и исследованию получаемых этим путем полимеров.

Большое число научных учреждений и исследователей во всех странах занято изучением поликонденсации и использованием ее для синтеза разнообразных полимеров.

ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Роль поликонденсационных процессов в промышленности в настоящее время весьма велика. Следует отметить, что промышленность пластических масс возникла в свое время на использовании поликонденсационных процессов и только впоследствии все в большей и большей мере в ее арсенале начали появляться промышленные методы синтеза полимеров методами полимеризации. Первыми промышленными синтетическими продуктами были фенол-формальдегидные полимеры, созданные в 1909—1912 г. Бакеландом и Петровым, затем появились глифталы, а в 1920 г. — карбамиды. Полимеризационные полимеры в крупном масштабе возникли лишь в 30-х годах. В настоящее время поликонденсационные полимеры также играют значительную роль в промышленности. В табл. 1 показано мировое производство важнейших поликонденсационных полимеров.

Т а б л и ц а 1
Мировое производство важнейших поликонденсационных полимеров, тыс. *m*

Название	1960 г.	1965 г.	1970 г.
Фенопласты	700	1100	1600
Карбамиды	600	1230	2050
Полиамиды	406	1004	1897
Полиэфирсы	123	460	1643
И т о г о в тыс. <i>m</i>	1829	3794	7190
в % к 1960 г.	100	207	393

Как видно из табл. 1, производство поликонденсационных полимеров удваивается каждые 5 лет. Здесь приведены данные только по четырем полимерам, которые являются ведущими в этой области. К ним нужно присоединить еще ряд поликонденсационных полимеров, производимых в меньшем масштабе: алкидные полимеры, эпоксиды, полиорганосилоксаны, полиарилаты, поликарбонаты, полифениленоксиды, полиимиды, полиэлементоорганосилоксаны, полиэфиросульфоны и некоторые другие. Таким образом, в общем объеме производства полимеры, получаемые с помощью поликонденсационных методов, занимают значительное место.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

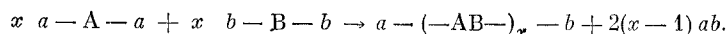
Процессы поликонденсации существенным образом отличаются от процессов полимеризации. Поэтому, прежде чем переходить к рассмотрению отдельных процессов поликонденсационного типа, необходимо хотя бы в общих чертах дать характеристику поликонденсации и сопоставить ее с процессами полимеризации. Прежде всего следует обратить внимание на большую универсальность процессов поликонденсации, следовательно, большое разнообразие тех структур, которые могут быть получены с их

помощью. Полимерные структуры, получаемые путем полимеризации, более однообразны, чем структуры, получаемые посредством поликонденсации. Это объясняется тем, что полимеризационные процессы имеют гораздо больше ограничений разного рода, среди которых важнейшим является однообразие тех групп, которые используются в полимеризации. Среди поликонденсационных полимеров мы встречаем большую группу таких веществ, которые обладают рядом важных специфических свойств. Это прежде всего полимеры, отличающиеся высокой термостойкостью, электропроводящие полимеры, физиологически активные полимеры и т. д. Несмотря на то, что поликонденсацией в настоящее время занимается более узкий круг исследователей, чем полимеризацией, однако эффективность их синтетической работы весьма высока.

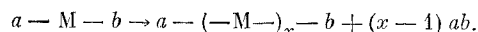
Если сравнить число научных публикаций, то на долю полимеризационных работ приходится около 50%, поликонденсационных — около 30%, а на работы по модификации полимеров — около 20%¹. Однако если посчитать полимерные соединения, описанные в различных публикациях, то оказывается, что около 66% новых полимеров являются полимерами, получаемыми поликонденсацией, несмотря на то, что в области полимеризации работает значительно большее число исследователей и соответственно больше затрачивается средств. Только 23% новых полимеров получают путем полимеризационных превращений, а 41% — путем модификации. Таким образом, если считать, что ежегодно публикуются сообщения о синтезе примерно 50 тыс. новых полимеров, то из них около 30 тыс. являются полимерами, получаемыми поликонденсацией. И наконец, по нашему мнению, одно из самых главных различий заключается в количестве разных типов химических превращений, используемых в этих двух процессах. При полимеризации мы имеем практически два химических процесса: присоединение по кратной связи или присоединение посредством раскрытия циклов. Что же касается поликонденсации, то в ней уже в настоящее время используется несколько десятков химических превращений и число тех реакций, которые вовлекаются в эти синтезы, каждый год возрастает. Эти общие замечания нам казались необходимыми для того, чтобы подчеркнуть отличия, которыми характеризуется процесс поликонденсации. Далее хочу привести несколько химических реакций, характеризующих то большое разнообразие химических превращений, которое встречается в процессах поликонденсации.

ВИДЫ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Основная особенность поликонденсации заключается в том, что она представляет собой процесс замещения. Ее можно изобразить в общем виде двумя реакциями. Первая относится к тому случаю, когда реагируют два исходных вещества с различными функциональными группами:



Вторая схема относится к реакции, в которой реагирует одно исходное вещество, содержащее две различные функциональные группы:



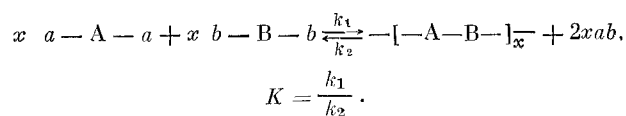
В настоящее время изучение процессов поликонденсации позволило выявить две большие, резко отличающиеся друг от друга, группы химических превращений поликонденсационного типа. Эти различные типы превращений мы обозначили как равновесная поликонденсация и неравновесная поликонденсация [13]. К области равновесной поликонденсации относятся реакции, протекающие при высоких температурах: полиэтери-

¹ По публикациям в журнале «Высокомолекулярные соединения» за 1972 г.

фикация, полиамидирование, полиазинирование, поликоординация, полиперарилирование, полиангидридизация и т. п.

К реакциям неравновесной поликонденсации относится значительное число химических процессов, и с каждым днем оно увеличивается в большей мере. И если вначале нам казалось, что случаи таких реакций довольно редки, то теперь создается обратное впечатление, что процессов поликонденсационного типа, которые относятся к разряду неравновесных, известно в настоящее время гораздо больше, чем процессов равновесных [14].

Основное различие равновесной и неравновесной поликонденсации заключается в том, насколько обратим или необратим тот химический процесс, который лежит в основе данного превращения. Это определяется величиной константы равновесия, т. е. отношением констант скоростей прямой и обратной реакции. Константа равновесия является основной характеристикой, позволяющей отнести тот или иной процесс к равновесной или неравновесной поликонденсации [15—19], как это показано на следующей схеме:



В табл. 2 приведены примеры реакций равновесной и неравновесной поликонденсации и указаны соответствующие константы равновесия.

Т а б л и ц а 2

Константы равновесия некоторых реакций равновесной и неравновесной поликонденсации [15]

Исследованная реакция	Исходные вещества	Константа равновесия	Литература
Равновесная поликонденсация			
Полиэтерификация	Пентаметиленгликоль + адипиновая кислота	6,00	[20]
Полиэтерификация	Ди-(β-оксиэтил)терефталат	4,90	[21]
Полиамидирование	ω-Аминоундекановая кислота	8,88	[22]
Поликоординация	Ацетилацетонат бериллия + <i>n,n'</i> -бис-(ацетоацетилфенил)оксид	4,00	[23]
Неравновесная поликонденсация			
Полиэтерификация	Диан + дихлорангидрид <i>n,n'</i> -дикарбоксидифенил-2,2'-пропана	$4,74 \cdot 10^3$	[24]
Этерификация	Фенол + бензоилхлорид	$4,86 \cdot 10^3$	[25]
Полигидразидование	Дигидразид дифенилоксиддикарбоновой кислоты + дихлорангидрид дифенилоксиддикарбоновой кислоты	$1 \cdot 10^{25}$	[12]
Полиамидирование	Пиромеллитовый ангидрид + 4,4-диаминодифениловый эфир	$1 \cdot 10^5$	[26]

Данные табл. 2 позволяют сразу же увидеть большое отличие между константами равновесия у обоих типов реакций. Для равновесной поликонденсации характерны небольшие константы равновесия, в то время как в случае неравновесной поликонденсации константы равновесия имеют весьма большие значения. Таким образом, между этими двумя типами поликонденсационных реакций имеется очень резкое различие и поэтому такого рода разделение поликонденсационных процессов на две группы представляется весьма целесообразным [15, 16].

Равновесная поликонденсация

Равновесная поликонденсация является более детально изученным процессом этого типа. Ряд химических реакций равновесной поликонденсации подробно исследован со стороны кинетики и механизма протекающих при этом превращений. Многие из этих реакций широко используются в промышленности для получения полиамидов, полиэфиров и других полимеров [11].

В табл. 3 приведены примеры реакций поликонденсации, относящиеся к разряду равновесных, которые в большинстве своем являются реакциями дикарбоновых кислот или их эфиров с гликолями, диаминами, дикарбоновыми кислотами, а также диальдегидов с гидразином, диаминами.

Таблица 3
Отдельные виды равновесной поликонденсации [11]

Название	Общее уравнение
Полиэтерификация	$x\text{HOOCRCOOH} + x\text{HOR}'\text{OH} \rightleftharpoons \left[-\text{CORCO}-\text{OR}'\text{O}- \right]_x + 2x\text{H}_2\text{O}$ $x\text{R}'\text{OOCRCOOR}' + x\text{HOR}''\text{OH} \rightleftharpoons \left[-\text{CORCO}-\text{OR}''\text{O}- \right]_x + 2x\text{R}'\text{OH}$
Полиамидирование	$x\text{HOOCRCOOH} + x\text{H}_2\text{NR}'\text{NH}_2 \rightleftharpoons \left[-\text{CORCONHR}'\text{NH}- \right]_x + 2x\text{H}_2\text{O}$ $x\text{R}'\text{OOCRCOOR}' + x\text{H}_2\text{NR}''\text{NH}_2 \rightleftharpoons \left[-\text{CORCO}-\text{NH}-\text{R}''-\text{NH}- \right]_x + 2x\text{R}'\text{OH}$
Полиазинирование	$x\text{O}=\text{CHRCH}=\text{O} + x\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \rightleftharpoons \left[-\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}- \right]_x + 2x\text{H}_2\text{O}$ $x\text{O}=\text{CHRCH}=\text{O} + \text{H}_2\text{NArNH}_2 \rightarrow \left[-\text{R}-\text{CH}=\text{NArN}=\text{CH}- \right]_x + 2x\text{H}_2\text{O}$
Полиангидризация	$x\text{HOOCRCOOH} \rightleftharpoons \left[-\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}- \right]_x + x\text{H}_2\text{O}$
Полиарилрование	$x\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \rightleftharpoons \left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \right]_x + x\text{C}_6\text{H}_6$
Поликоординация	$x(\text{RCOO})_2\text{Cu} + x\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}'\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COCH}_3 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons$ $+ 2x\text{RCOOH}$
Полиацеталирование	$x\text{CH}_2\text{O} + x\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH} \rightarrow \left[-(\text{CH}_2)_5\text{O}-\text{CH}_2\text{O}- \right]_x + x\text{H}_2\text{O}$
Полигидразонирование	$x\text{H}_2\text{NNHArNHNH}_2 + x\text{OCH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Ar}-\text{NH}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{NH} + x\text{H}_2\text{O}$
Полисемеикарбазидирование	$x\text{H}_2\text{NNHCONHArNHCONHNH}_2 +$ $+ x\text{OCH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO} \rightarrow x\text{H}_2\text{O} +$ $+ \left[-\text{ArNHCONHNH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{NHNHCONH}- \right]_x$

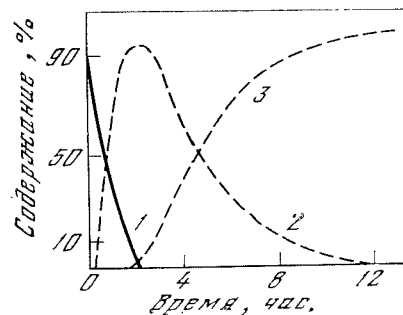
Наконец, здесь же мы встречаемся с реакциями переарилирования и поликоординации.

В основе этих процессов лежат элементарные реакции равновесного типа [27]: этерификация, амидирование, дегидратация, комплексообразование, азинирование и т. п.

Для того чтобы еще полнее подчеркнуть различие между обоими типами реакций, следует добавить, что равновесная поликонденсация характеризуется еще и тем, что наряду с основной обратимой реакцией синтеза полимера происходит также ряд обменных превращений также обратимого характера. Эти реакции протекают между растущими макромолекулами, находящимися на различной стадии роста, а также последних

Рис. 1. Изменение состава смеси двух полиамидов в результате обменных реакций

1 — гомополимер; 2 — блоксополимер;
3 — статистический сополимер



с исходными веществами. Особенно важной среди них является обменная реакция, протекающая между макромолекулами полимера. В случае, если она протекает между различными полимерами, в результате получается сополимер. Для иллюстрации большого влияния этой реакции на рис. 1 показано, как изменяется состав реакционной смеси двух гомополимеров по мере их нагревания [28].

Неравновесная поликонденсация

Неравновесная поликонденсация является областью, привлекая пристальное внимание исследователей лишь в последнее время. Поэтому наши знания в этой области находятся еще в процессе бурного развития, и лишь намечаются подходы к пониманию основных закономерностей неравновесных реакций.

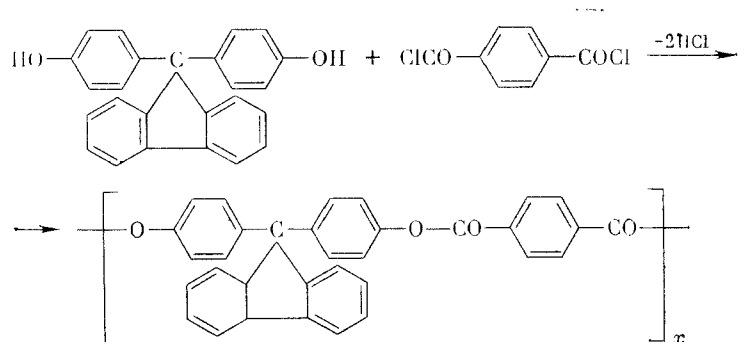
Характерной особенностью неравновесной поликонденсации является то, что здесь мы встречаемся с гораздо большим набором химических процессов, чем в случае равновесной поликонденсации. Наряду с указанными выше реакциями полиэтерификации и полиамидирования, здесь представлены реакции замещения различных типов, включая реакции окисления дегидрирования, дегидратации и т. п. превращения [12].

Элементарные реакции, лежащие в основе всех этих процессов, являются неравновесными, что и определяет весь характер процесса и присущие ему закономерности.

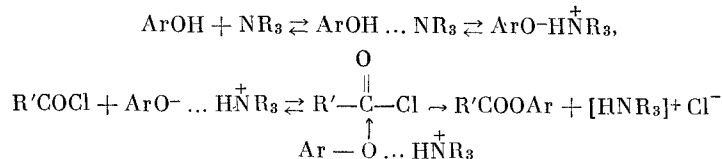
В табл. 4 приведены примеры ряда реакций поликонденсации, которые принадлежат к числу неравновесных. Большая группа реакций, относящихся к неравновесной поликонденсации, представляет замещение атомов галогена при действии бисфенолов, диаминов, полисульфидов и др. В качестве галогенопроизводных здесь применяются дихлорагидриды карбоновых кислот, дихлорсиланы, арилсульфохлориды, дихлоралкилы и ряд других соединений. Реакции между этими исходными веществами могут приводиться как в расплавленном состоянии (в массе), так и в растворе или эмульсии. Особенно большое внимание привлекают межфазная и низкотемпературная поликонденсации.

Исходными веществами в этом случае могут являться хлорагидриды дикарбоновых кислот. С бисфенолами они образуют полиарилаты,

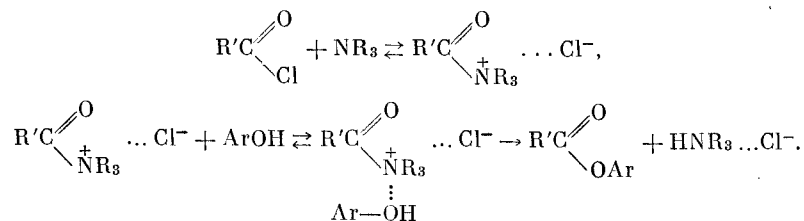
например полифенолфлуорентерефталат:



С помощью этой реакции, которая может быть проведена также и в растворе при нагревании, получено много новых полиарилатов [29]. Среди них, а также ряда других гетероцепных полимеров особенно интересна группа «кардовых» полимеров, у которых центральный углеродный атом одновременно входит в состав цикла, как это имеет место у полифенолфталеинтерефталата и других полиэфиров фенолфталеина и аналогично ему построенных бисфенолов [30]. Соответствующим подбором растворителей, в среде которых происходит реакция, можно получить полимеры как с глобулярной, так и с фибриллярной структурой [31]. Реакция в растворе может быть проведена и при нагревании, и на холоду. В последнем случае ее называют также «низкотемпературной» поликонденсацией. Однако правильнее называть ее «акцепторно-каталитической» поликонденсацией, так как механизм реакции в присутствии третичных аминов связан с образованием комплексов исходных бисфенолов с третичным амином [32]:



или хлорангидрида с третичным амином:



В первом случае третичный амин образует ионную пару с фенолом, а во втором возникает ациламмониевый комплекс с хлорангидридом, катализируя таким образом процесс этерификации.

Акцепторно-каталитическая поликонденсация в растворе в присутствии третичных аминов является процессом, в котором достигается весьма тонкое регулирование как физической, так и химической структуры получаемого полимера.

Так, в этой реакции оказалось возможным легко регулировать структуру и молекулярный вес полиаминоамидов, синтезируемых посредством реакции тетрааминов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот. Обычно эта реакция приводит к получению трехмерных нерастворимых полимеров. Однако прибавление солянокислого пиридина и других солей позволяет получать линейные растворимые полиаминоамиды, молекулярный

Таблица 4

Отдельные виды неравновесной поликонденсации [12]

Название	Уравнение
Полиэтерификация	$x\text{ClCORCOCl} + x\text{HOArOH} \rightarrow$ $\rightarrow -[\text{—CORCO—OArO—}]_x + 2x\text{HCl}$
Полиамидирование	$x\text{ClCORCOCl} + \text{H}_2\text{NArNH}_2 \rightarrow$ $\rightarrow -[\text{—CORCO—NHArNH—}]_x + 2x\text{HCl}$ $x\text{H}_2\text{NRCOCl} \rightarrow -[\text{—NHRCO—}]_x + \text{HCl}$
Полиалкилирование	$x\text{ClRCl} + x\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{R—C}_6\text{H}_5 + 2x\text{HCl}$
Полирекомбинация	$\text{H} \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{R} \end{array} \text{H} \xrightarrow{-2x\text{H}} \left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{R} \end{array} \right]_x$
Дегидрополиконденсация	$\begin{array}{c} \text{NR} \quad \text{BR} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{HB} \quad \text{BH} \quad \text{HN} \quad \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{RN} \quad \text{NR} \quad \text{RB} \quad \text{BR} \end{array} + x \rightarrow$ $\rightarrow \left[\begin{array}{c} \text{NR} \quad \text{BR} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{B} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{RN} \quad \text{NR} \quad \text{RB} \quad \text{BR} \end{array} \right]_x + 2x\text{H}_2$
Окислительная дегидрополиконденсация	$x \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{—OH} \rightarrow \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{—O—} \right]_x$
Полициклоконденсация кетонов	$3x\text{CH}_3\text{COArCOCH}_3 \rightarrow \left[\text{Ar—} \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} \right]_x + 3x\text{H}_2\text{O}$
Полициклизация	$\text{H}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2 + x \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{CO} \quad \text{CO} \\ \quad \quad \\ \text{CO} \quad \text{CO} \end{array} \rightarrow$ $\rightarrow \left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_x$

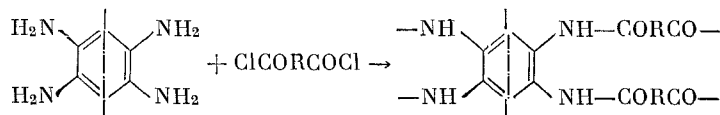
Таблица 4 (продолжение)

Название	Уравнение
Полициклизация	$x \text{H}_2\text{N} - \begin{array}{c} \diagdown \\ \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} + x \text{C}_6\text{H}_5\text{OCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCOC}_6\text{H}_5 \rightarrow$ $\rightarrow \left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{N}) - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{C} - \text{NH} \right]_x + x \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + x \text{H}_2\text{O}$
Гидролитическая гомофункциональная поликонденсация алкилхлорсиланов	$\text{R}_2\text{SiCl}_2 \xrightarrow[-\text{HCl}]{\text{H}_2\text{O}} \left[\text{Si} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{O} \end{array} \right]_x$
Полиметиленирование	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{CH}_2\text{O}} \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$ $\text{H}_2\text{NCONH}_2 \xrightarrow{\text{CH}_2\text{O}} \left[\text{NH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2 \right]_x$
Полисульфидирование	$\text{ClRCI} + \text{Na}_2\text{S}_4 \rightarrow \left[\text{R} - \text{S}_4 \right]_x + 2\text{NaCl}$
Гетерофункциональная поликонденсация алкилхлорсиланов	$\text{RO-Si(R')}_2\text{-OR} + \text{Cl-Si(R)}_2\text{-Cl} \rightarrow$ $\rightarrow \left[\text{Si(R')}_2\text{-O-Si(R)}_2\text{-O} \right]_x + \text{RCl}$
Полиаминирование	$\text{H}_2\text{N-R-NH}_2 + \text{Cl-R'-Cl} \rightarrow$ $\rightarrow \left[\text{R-NH-R'-NH} \right]_x + 2\text{HCl}$
Полидегалоидирование	$\text{Br-(CH}_2)_n\text{-Br} \xrightarrow{\text{Na}} \left[(\text{CH}_2)_n \right]_x + 2\text{NaBr}$ $\text{Cl-Si(R)}_2\text{-Cl} \xrightarrow{\text{Na}} \left[\text{Si(R)}_2 \right]_x + 2\text{NaCl}$

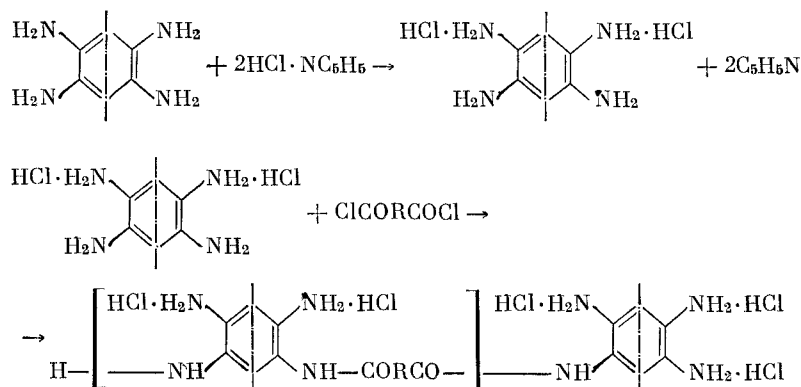
Таблица 4 (окончание)

Название	Уравнение
Полисульфонилирование	$\text{ClSO}_2\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_4\text{—O—C}_6\text{H}_4 \rightarrow$ $\rightarrow -\left[\text{C}_6\text{H}_4\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2 \right]_x + 2\text{HCl}$
Полиэфиризация	$\text{HOROH} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} -\left[\text{R—O} \right]_x$
Полифосфорилирование	$x\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OPO(R)OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow$ $\rightarrow -\left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPO(R)O} \right]_x + x\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
Обменное взаимодействие галогидпроизводных	$n\text{Ag}_2\text{CO}_3 + n\text{CH}_2\text{J}_2 \rightarrow -\left[\text{CH}_2\text{OCO} \right]_n + 2\text{AgJ}$ $x\text{NaO—C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—ONa} +$ $+ x\text{Cl—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—Cl} \rightarrow$ $\rightarrow -\left[\text{O—C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{—C}_6\text{H}_4 \right]_x$ $+ \text{NaCl}$ $x\text{J—C}_6\text{H}_4\text{—ONa} \rightarrow -\left[\text{C}_6\text{H}_4\text{—O} \right]_x + x\text{NaJ}$
Поликонденсация по Гриньяру	$m\text{HCOOCH}_3 + m\text{BrMg(CH}_2)_{10}\text{MgBr} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{-\text{MgBr}_2}$ $\rightarrow -\left[(\text{CH}_2)_{10}\text{—CH(OH)} \right]_m$
Полигидразидирование	$x\text{ClCO—R—COCl} + x\text{H}_2\text{NNH—COArCO—NH—NH}_2 \rightarrow$ $\rightarrow -\left[\text{CORCO—NHNH—COArCO—NHNH} \right]_x + 2x\text{HCl}$
Полнацилирование	$x\text{ClCOArCOCl} + x\text{C}_6\text{H}_5\text{RC}_6\text{H}_5 \rightarrow$ $\rightarrow -\left[\text{ArCOC}_6\text{R}_4\text{RC}_6\text{H}_4\text{CO} \right]_x + 2x\text{HCl}$
Поликетасульфидирование	$x\text{BrCH}_2\text{CORCOCH}_2\text{Br} + x\text{HSRSH} \rightarrow$ $\rightarrow -\left[\text{RCOCH}_2\text{S—R—SCH}_2\text{CO} \right]_x + 2x\text{HBr}$
Поликетоэфиризация	$x\text{ClCH}_2\text{COArCOCH}_2\text{Cl} + x\text{HOROH} \rightarrow$ $\rightarrow -\left[\text{ArCOCH}_2\text{OROCH}_2\text{CO} \right]_x + 2x\text{HCl}$

вес которых понижается при увеличении количества добавляемой соли, как это показано на рис. 2 [33]. В случае реакции тетрамина с хлорангидридом образуется трехмер:



в случае же добавления хлоргидрата пиридина — линейный полимер:



Таким образом происходит нейтрализация аминогрупп, что препятствует разветвлению и приводит к образованию линейного полимера. На определенном этапе превращения эта реакция также может обрывать растущую цепь, позволяя тем самым регулировать молекулярный вес образующегося полимера.

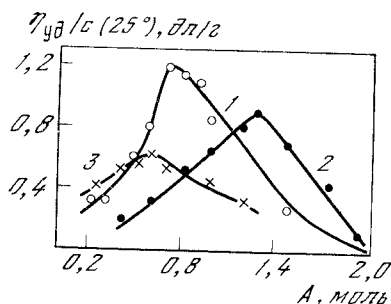


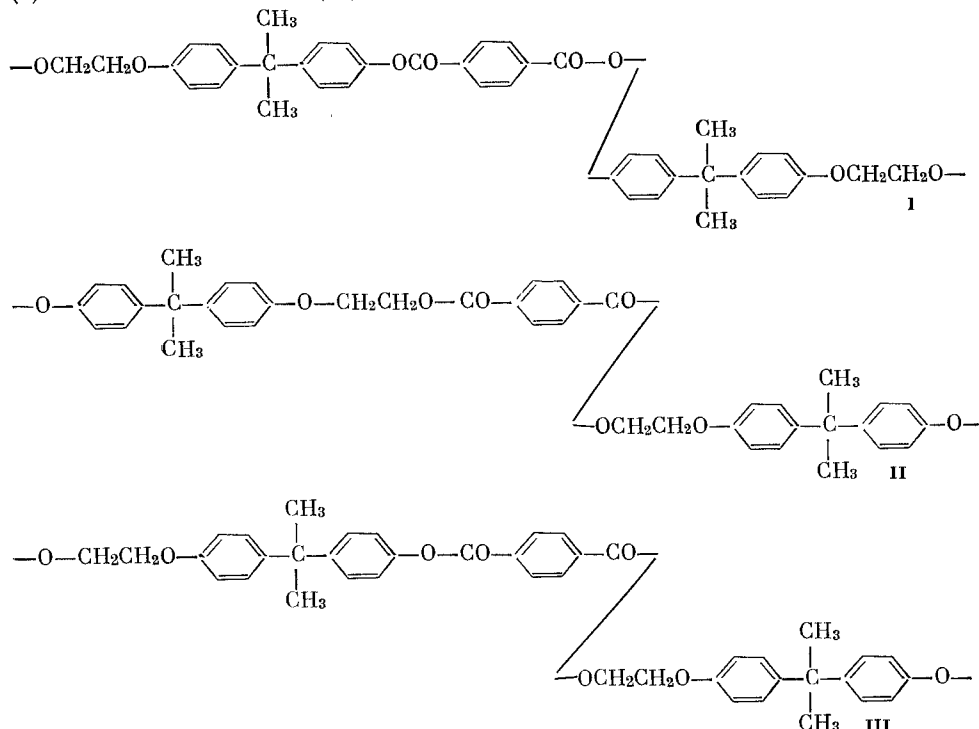
Рис. 2. Изменение вязкости полиаминоамида в зависимости от количества прибавленного хлоргидрата пиридина

Полиаминоамиды получены из хлорангидрида изoftалево́й кислоты и следующих тетраминов: 1 — 2,3,2',3'-тетраминодифенилоксид; 2 — 2,3,2',3'-тетраминодифенилсульфон; 3 — 2,3,2',3'-тетраминодифенилметан
A — хлоргидрат пиридина/тетрамин

Одной из важных характеристик полимеров является регулярность построения полимерной цепи, что особенно существенно в случае звеньев несимметричного строения, которая определяется расположением звеньев «голова к хвосту», «голова к голове» и «хвост к хвосту».

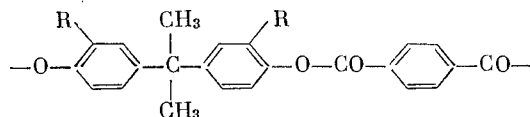
Исследование акцепторно-каталитической поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты с β-оксиэтиловым эфиром 4,4'-дифенилолпропана-2,2' показало, что при проведении реакции в обычных условиях при одновременной загрузке исходных веществ образуется полимер в основном со статистическим расположением звеньев [34]. Если же хлорангидрид терефталевой кислоты вводится в реакцию постепенно, то реализуется различие в реакционной способности гидроксильных групп и тогда получается полимер с преобладанием расположения звеньев «голова к голове»

(I) и «хвост к хвосту» (II):

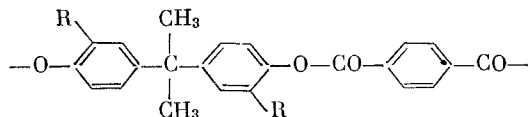


Расположение же «голова к хвосту» (III) встречается значительно реже.

Применяя различные растворители и третичные амины в акцепторно-каталитической поликонденсации, можно не только влиять на физическую структуру полимера, но и на химическое строение цепи, осуществляя стереоспецифическую поликонденсацию. Так, в случае синтеза полиарилатов в присутствии пиридина действием хлорангидрида терефталевой кислоты на бис-(4-окси-3-хлорфенил)-2,2-пропан или на другие дважды замещенные производные диана при применении в качестве растворителя ацетона получают полимер иного строения, чем при проведении реакции в растворе дихлорэтана [35]. Исследование строения этого полимера с помощью ЯКР показало, что в первом случае образуется стереорегулярный полимер, представляющий одну из заторможенных конформаций:



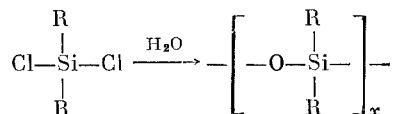
или



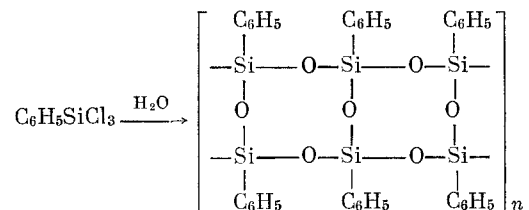
В других случаях получается разрозненный полимер, содержащий звенья в обоих конформациях. Таким образом, с помощью стереоспецифической поликонденсации был осуществлен синтез стереорегулярного полимера [36, 37].

Одной из важных особенностей неравновесной поликонденсации является возможность получения элементоорганических и особенно кремний-органических полимеров методом гидролитической поликонденсации. Эта

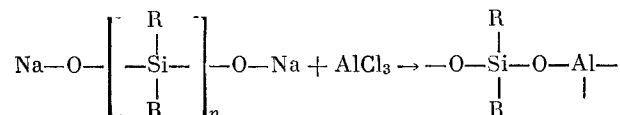
реакция, открытая в 1937 г. Андриановым, протекает по уравнению [9, 38]:



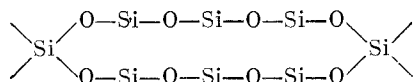
Она широко используется в промышленности для производства разнообразных силиконовых полимеров и олигомеров. Применение в качестве исходного вещества фенилтрихлорсилана позволяет получать лестничные полимеры типа полифенилсилоксана [39, 40]:



В результате реакции блоков органосилоксанов с солями металлов, протекающей по уравнению:



образуются полиорганоалюмосилоксаны [41, 42]. Применение солей других металлов приводит к получению полиорганометаллосилоксанов [43]. Сополиконденсация полисилоксановых блоков с SiX_4 приводит к образованию спирановых структур:



Т а б л и ц а 5

Связи, вводимые в состав элементоорганических полимеров посредством поликонденсации [44]

Связи	Связи	Связи	Связи
—Si—O—Si—	—Si—O—Co—	—P—O—P—	—As—O—As—
—Si—O—Al—	—Si—O—Hg—	—P—O—C—	—As—O—Sn—
—Si—O—B—	—Si—N—Si—	—P—N—P—	—O—O—
—Si—O—Ti—	—Si—O—C—	—C—N—C—	Me
—Si—O—Sn—	—Ge—O—Ge—	—C—B—C—	Me
—Si—O—Pb—	—Ti—O—Ti—	—C—As—C—	=O—O=
—Si—O—Sb—	—B—O—B—	—C—S—C—	—O—O—
—Si—O—Fe—	—B—N—B—	—C—S—N—	Me
—Si—O—Cu—	—B—P—B—	—S—N—P—	Me
—Si—O—Mg—	—B—As—B—	—Sn—O—Sn—	Me
—Si—O—Zn—	—Al—P—Al—	—Sn—S—Sn—	Me

Примечание. Me—атом металла.

Посредством реакции поликонденсации получено большое количество элементоорганических полимеров. В табл. 5 приведены типы связей, содержащиеся в полимерах, получаемых путем поликонденсации. Для иллюстрации размаха работ по синтезу элементоорганических полимеров укажем, что в настоящее время 45 элементов периодической системы входят в состав полимеров, полученных методами поликонденсации (см. табл. 6).

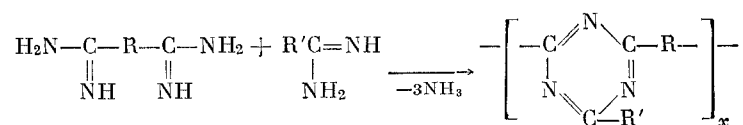
Т а б л и ц а 6

Элементы, входящие в состав полимеров, полученных методами поликонденсации

H							
	Be	B	C	N	O	F	
	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
	Ca		Ti	V	Cr	Mn	Fe, Co, Ni
Cu	Zn		Ge	As	Se	Br	
	Sr			Nb	Mo		
Ag	Cd		Sn	Sb	Te	J	Pt
	Ba				W		
Au	Hg	Tl	Pb	Bi			
		U					

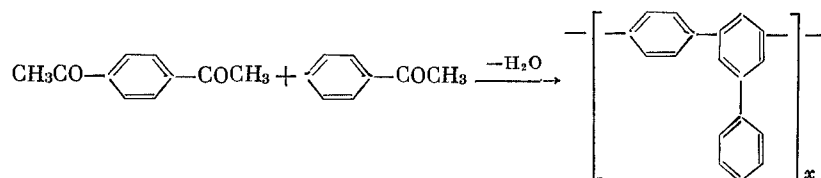
В заключение остановимся вкратце на одной разновидности реакций этого типа, а именно реакции полициклоконденсации. В отличие от полициклизации, упомянутой выше, когда сначала образуется полимер, а затем гетероцикл, т. е. имеет место двухстадийный процесс, полициклоконденсация протекает таким образом, что циклизация является первой стадией образования полимера.

В качестве примера приведем схему синтеза триазиновых полимеров посредством поликонденсации моно- и диаминов [45]:



Эта реакция привлекла внимание благодаря тому, что получающийся при этом полимер обладает каучукоподобными свойствами и высокой термостойкостью.

Вторым примером является недавно открытая поликонденсация кетонов, приводящая к синтезу полифениленов [46]:



В результате получается растворимый и плавкий полимер, и эта реакция представляет новый метод получения термостойких полифениленов.

Мы не будем останавливаться на описании таких достаточно хорошо известных реакций неравновесной поликонденсации, как поликонденсация дигалоидопроизводных по Вюрцу [47], а также со щелочными сульфидами [48].

Упомянем лишь о реакциях полициклизации, приводящих к получению различных полигетероариленов [49, 50], а также о дегидрополиконденсации [51] и окислительной дегидрополиконденсации [52, 53], которые широко используются для получения большого числа термостойких полимеров.

По механизму химических превращений, протекающих в поликонденсационных процессах, их можно разделить на следующие группы:

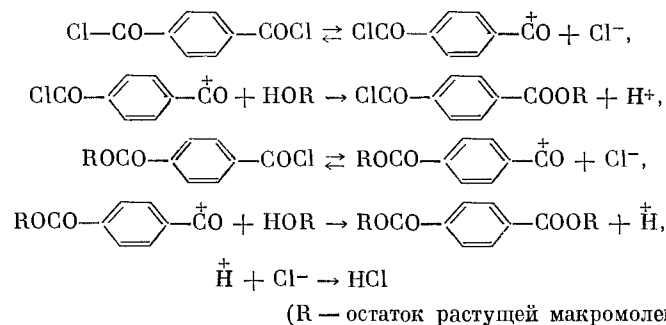
1. Ионная поликонденсация.
2. Радикальная поликонденсация.

Ионная поликонденсация в свою очередь может быть разделена в зависимости от характера промежуточных соединений на следующие подгруппы:

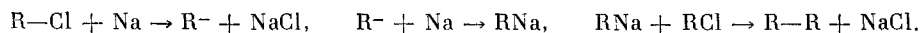
- 1) катионная поликонденсация,
- 2) анионная поликонденсация,
- 3) ионно-координационная поликонденсация.

Катионная поликонденсация протекает с промежуточным образованием карбкатиона. В качестве катализаторов при этом применяются кислоты.

Исследование высокотемпературной поликонденсации дихлорангидридов дикарбоновых кислот с бисфенолами в растворе привело к выводу, что эта реакция протекает по катионному механизму в соответствии со следующей схемой [54, 55]:



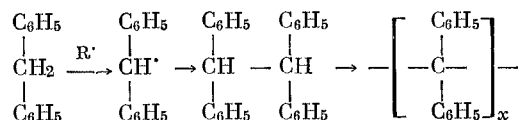
Анионная поликонденсация протекает с промежуточным образованием карбанионов. Она имеет место при реакции дигалоидопроизводных с металлическим натрием:



Ионно-координационная поликонденсация протекает с промежуточным образованием комплексных соединений.

В качестве примера радикальной поликонденсации укажем на реакцию полирекомбинации, представляющую общий метод синтеза разно-

образных полимеров различной структуры и протекающую, в отличие от остальных реакций, по радикальному механизму [56], как, например:



Кинетика неравновесной поликонденсации исследована еще недостаточно подробно. Не всегда имеются данные об элементарных актах всех разновидностей химических реакций, используемых для синтеза полимеров.

В заключение необходимо отметить большой прогресс в развитии способов проведения поликонденсации, особенно неравновесной [57].

Наряду с традиционным проведением реакции в массе (расплаве) или растворе при нагревании, что характерно для равновесной поликонденсации, были разработаны способы проведения реакции в широком температурном диапазоне с использованием химической активации исходных веществ.

Сначала следует упомянуть проведение поликонденсации в твердой фазе при нагревании [58]. Но особенно интересными оказались различные модификации методов, основанных на использовании различных систем растворителей. Среди них в первую очередь нужно упомянуть межфазную поликонденсацию, обычно проводимую на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей [59]. Развитие этого метода привело к появлению ряда новых его модификаций, как, например, с подачей реагентов в газообразной форме (газофазная поликонденсация) [60], а также с применением смесей различных растворителей, позволяющих регулировать протекание поликонденсации (эмульсионная поликонденсация) [60].

Дальнейшим развитием этих методов является акцепторно-каталитическая поликонденсация, известная также под названием низкотемпературной поликонденсации [61]. Она проводится в растворе с применением амидных растворителей или смесей растворителей, содержащих третичные амины, являющиеся акцепторами хлористого водорода. На основе низкотемпературной поликонденсации был разработан метод стереоспецифической поликонденсации и синтез стереорегулярных поликонденсационных полимеров [35]. Важным условием развития этих новых методов проведения поликонденсации явилось применение мономеров с высокой реакционной способностью.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ СИНТЕЗА В ОБЛАСТИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Рассмотрение современного состояния в области поликонденсации позволяет сделать вывод, что эта область оформилась как самостоятельный раздел химии высокомолекулярных соединений, имеющий свои специфические особенности и методы и успешно развивающийся.

Поэтому далее мы остановимся на перспективах, которые являются важнейшими и определяющими дальнейшие успехи в развитии поликонденсации как синтетического направления химии полимеров.

Несомненно можно ожидать, что последующее развитие исследований по изучению кинетики и механизма реакций поликонденсации позволит проникнуть в глубину тех закономерностей, которые направляют эти процессы, и даст нам ключи для более полного управления ими.

Важно подчеркнуть при этом, что особенно перспективно изучение элементарных актов поликонденсации для установления их связи с протеканием всего процесса в целом.

В этой связи следует указать, что важной задачей является широкое применение различных катализаторов, что позволит решить ряд задач

этой области. Ионные процессы поликонденсации весьма чувствительны к каталитическим влияниям и поэтому применение катализаторов должно дать значительный эффект. Многие уже достигнуто, но неиспользованных возможностей еще больше.

При этом следует иметь в виду не только настоящие катализаторы, но и ту среду, т. е. растворители, в которых протекает процесс и которые весьма существенно влияют на его направление и результат. Различные физические воздействия (лазеры, ультразвук, проникающие излучения и др.) пока еще мало применяются в поликонденсации. Однако несомненно важным вопросом является широкое использование их в процессах поликонденсации, так как они могут дать большой эффект.

Овладение всеми закономерностями процесса поликонденсации позволит полнее управлять реакциями роста макромолекулы, обеспечит возможность регулирования размера и строения полимерной цепи, а также микроструктуры и полидисперсности полимера. В этом смысле, наряду с выяснением механизма основных реакций и их кинетики, очень важным вопросом является изучение побочных реакций, что позволит обеспечить управление процессом образования аномальных звеньев, приводящих к возникновению разрозненных полимеров. Таким образом, знание побочных реакций позволит более тонко регулировать свойства получаемых полимеров.

Методы проведения реакций поликонденсации, применяемые в последнее время, являются важным направлением для обеспечения успехов в этой области, так как позволяют вовлечь в синтез новые мономеры и обеспечить более благоприятные возможности для проведения поликонденсации путем создания новых реакционных систем.

Благодаря этому появляются возможности регулирования структуры макромолекул и синтеза желаемых структур, в частности с нужной надмолекулярной структурой, кристаллической или аморфной, а также и стереорегулярных полимеров.

Несмотря на то, что большое число реакций обмена уже использовано для целей поликонденсации, поиски новых реакций синтеза полимеров являются тоже одной из важнейших проблем этой области. Ясно, что успешное решение задач синтеза новых полимеров зависит от развития исследований, имеющих своей целью установление основных зависимостей между строением и свойствами поликонденсационных полимеров. При этом особенно важно расширение круга мономеров — одно из условий разнообразия образующихся структур. В развитии этого направления большое значение будет играть установление ясных зависимостей между строением мономеров и их реакционной способностью в процессах поликонденсации.

Конечно, сохраняют свое значение проблемы, связанные с получением новых полимеров, которые могут удовлетворить нужды техники и различных отраслей промышленности в новых материалах, превосходящих уже известные. Среди таких первоочередных задач следует указать на проблемы получения термостойких полимеров, полимеров с высокой механической прочностью, высокой адгезией, твердостью, эластичностью, негорючестью, полимеров с наличием специфических свойств типа полупроводников, фоточувствительных полимеров, различных биополимеров и т. п.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Gay-Lussak, J. Pelouze. Ann., 7, 40 (1833).
2. J. Liebig. Ann., 14, 140 (1835).
3. M. Berzelius. Rapp. annuel. Sur les Progrès de la Chimie, 1847, 260.
4. A. M. Butlerov. Ann., 35, 242 (1859).
5. A. Bayer. Ber., 5, 1095 (1872).
6. L. Bacheland. Chem. Ztg, 1909, 317.
7. Г. С. Петров, Б. Н. Рутковский, И. П. Лосев. Технология синтетических смол и пластических масс. М.—Л., Госхимиздат, 1946, стр. 52.

8. W. H. Carothers. Chem. Revs, 8, 353 (1931).
9. К. А. Андрианов. Авт. свид. 55899 (1937); Бюлл. изобр., № 10, 26 (1939).
10. К. А. Андрианов. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., Изд-во АН СССР, 1962.
11. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Равновесная поликонденсация. М., «Наука», 1968.
12. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Неравновесная поликонденсация. М., «Наука», 1972.
13. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. Ю. Алыбина. ДАН СССР, 126, 1270 (1959).
14. В. В. Коршак. В сб. «Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул». М., «Наука», 1968, стр. 131.
15. V. V. Korshak. Pure Appl. Chem., 12, 101 (1966).
16. В. В. Коршак. Успехи химии, 35, 1030 (1966).
17. V. V. Korshak, S. W. Winogradowa, E. S. Krongauz, K. K. Mozgowa. Polymery tworzywa Wielocząsteczkowe, 15, 374 (1970).
18. V. V. Korshak. J. prakt. Chem., 313, 422 (1971).
19. В. В. Коршак. В сб. «Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул». М., «Наука», 1968, стр. 127.
20. M. Davies, D. R. J. Hill. Trans. Faraday Soc., 49, 395 (1953).
21. W. Griehl, P. E. Förster. Faserforschung und Textiltechnik, 7, 465 (1956).
22. R. Vergoz. Ann. Chim., 8, 101 (1953).
23. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, M. G. Vinogradov. J. Polymer Sci., C, N 16, 2565 (1967).
24. A. Dams, J. Pieniazek, E. Turska. Bull. Acad. Polonaise Sci., Ser. Chim., 8, 177 (1965).
25. Р. Величкова, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Н. С. Ениколопов. ДАН СССР, 174, 1091 (1967).
26. А. Я. Ардашников, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников. Высокомолекуляр. соед., 13, 1863 (1971).
27. Г. И. Тарасова. В сб. «Прогресс полимерной химии». М., «Наука», 1969, стр. 147—158.
28. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Лу И-нань. Высокомолекуляр. соед., 2, 984 (1960).
29. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Полиарилаты. М., «Наука», 1964.
30. С. В. Виноградова, Д. Р. Тур. Высокомолекуляр. соед., 15, 284 (1973); С. В. Виноградова, Г. Л. Слоимский, Я. С. Выгодский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Н. А. Гурочкина, В. В. Коршак. Высокомолекуляр. соед., 11, 2725 (1969); С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Г. Ш. Челидзе, Г. Л. Слоимский, А. А. Аскадский, К. А. Быхко, Л. И. Комарова, И. В. Журавлева, В. В. Коршак. Пласт. массы, № 8, 10 (1971).
31. Г. Л. Слоимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. М. Белавцева. ДАН СССР, 156, 924 (1964).
32. В. А. Васнев, С. В. Виноградова, А. И. Тарасов, В. В. Коршак. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 17, 432 (1972).
33. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, В. В. Вагин, А. А. Изытеев. ДАН СССР, 210, 110 (1973).
34. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. И. Кучанов, В. А. Васнев, Г. Д. Маркова, А. И. Тарасов. Высокомолекуляр. соед., 16, 1992 (1974).
35. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, V. A. Vasnev, A. V. Vasil'ev. J. Polymer Sci., B10, 429 (1972).
36. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, А. В. Васильев, А. А. Аскадский, Т. А. Бабушкина, Г. Л. Слоимский, Г. К. Семин, Ю. К. Годовский, Е. С. Оболюкова. Высокомолекуляр. соед., 16, 291 (1974).
37. В. В. Коршак, Т. А. Бабушкина, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, А. В. Васильев, Г. К. Семин. Изв. АН СССР, серия хим., 1970, 1921.
38. К. А. Андрианов. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 17.
39. J. F. Brown, L. H. Vogt, A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Kieser. J. Am. Chem. Soc., 82, 6194 (1960).
40. К. А. Андрианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Сушенцова, В. А. Мяжков, В. А. Авиллов. Высокомолекуляр. соед., 7, 1477 (1965).
41. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. З. Аснович. ДАН СССР, 118, 1124 (1958).
42. А. А. Жданов, К. А. Андрианов. В сб. «Химия и практическое применение кремнийорганических соединений», вып. 2. Л., изд. ЦБТИ, 1958, стр. 100.
43. К. А. Андрианов. Успехи химии, 27, 1257 (1958).
44. В сб. «Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров». М., «Наука», 1966, стр. 19.
45. W. Postelnek. Ind. Eng. Chem., 50, 1602 (1958).
46. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. А. Сергеев. Высокомолекуляр. соед., 14, 800 (1972).
47. W. H. Carothers. Trans. Faraday Soc., 32, 43 (1936).
48. Н. Д. Зелинский, Я. Денисенко, М. Эвентова, С. Хромов. Журн. резинов. пром., 10, № 6, 45 (1933).
49. V. V. Korshak, M. M. Terlyakov. J. Macromol. Sci. Revs. Makromol. Chem., C5, 409 (1971).
50. В. В. Коршак. Термостойкие полимеры. М., «Наука», 1969, стр. 211.
51. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова. Изв. АН СССР, серия хим., 1964, 2223.
52. В. В. Коршак, В. И. Касаточкин,

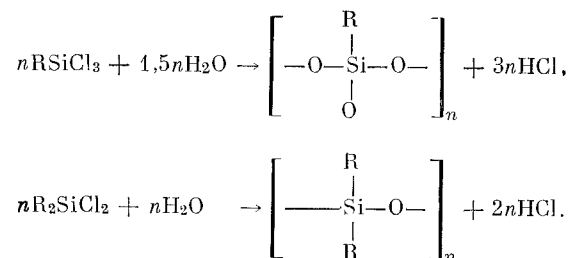
- А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, К. Усейбаев. ДАН СССР, 136, 1342 (1961).
53. P. Kowacic, F. W. Koch. J. Organ. Chem., 28, 1684 (1963).
54. S. V. Vinogradova. J. prakt. Chem., 913, 397 (1971).
55. Р. С. Величкова, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. И. Иванов, А. Пономаренко, Н. С. Ениколопан. Изв. АН СССР, серия хим., 1969, 858.
56. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1271.
57. В. В. Коршак. В сб. «Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул». М., «Наука», 1968, стр. 127—172.
58. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев. ДАН СССР, 127, 1221 (1959).
59. Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Л. В. Козлов. Успехи химии, 30, 593 (1961).
60. Л. Б. Соколов. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М., «Химия», 1966, стр. 155.
61. P. W. Morgan. J. Polymer Sci., 4C, 1075 (1963).

А. А. Жданов

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ КАК МЕТОД СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ГЛАВНЫМИ ЦЕПЯМИ МОЛЕКУЛ

Для полимеров с неорганическими цепями молекул, среди которых важнейшее значение имеют полиорганосилоксаны, одним из главных методов синтеза является гидролитическая поликонденсация.

Гидролитическая поликонденсация органохлорсиланов, органоэтоксисиланов или других кремнийорганических соединений, содержащих легко гидролизуемые группы у атома кремния, может быть выражена в общем виде уравнением:



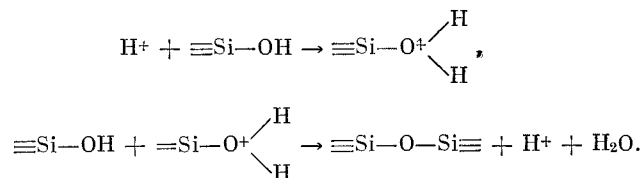
Эта реакция протекает через промежуточную стадию образования диорганосиландиолов или органосилантриолов, которые при поликонденсации переходят в полиорганосилоксаны. Практически этот процесс осуществляют введением в воду раствора органохлорсиланов в органическом растворителе, не смешивающемся с водой. Быстрая реакция гидролиза органохлорсиланов и поликонденсация образующихся органосиланолов происходит на поверхности раздела фаз. Таким образом, гидролитическая поликонденсация представляет собой типичный пример неравновесной межфазной поликонденсации.

Выделяющиеся при реакции низкомолекулярные продукты (вода, хлористый водород и др.) в условиях процесса не способны вызывать обменные деструктивные реакции в полимерных цепях. Поэтому для полиорганосилоксанов, полученных гидролитической поликонденсацией, характерна высокая полидисперсность.

Вторая стадия гидролитической поликонденсации — собственно поликонденсация — проходит одновременно с гидролизом.

Катализаторами процесса поликонденсации органосиланолов являются кислоты, щелочи, органические основания, эфиры борной кислоты, тетраалкилтитанаты и ряд других соединений. Скорость поликонденсации гидроксильных групп в органосиланоллах также возрастает с температурой.

Механизм кислотного катализа при поликонденсации силанолов заключается в том, что на первой быстрой стадии протон кислоты присоединяется к силанольной группе, и образующаяся оксониевая форма реагирует на второй определяющей стадии со второй силанольной группой:



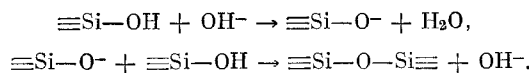
Экспериментальные данные показывают, что поликонденсация диметилсиландиола в 0,7 *M* растворе в диоксане имеет второй порядок по силандиолу и первый порядок по катализатору.

Константа скорости в уравнении

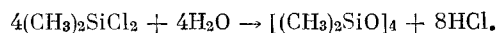
$$-\frac{d[\text{SiOH}]}{d\tau} = k[\text{HCl}][\text{SiOH}]^2$$

составляет в указанных условиях для диметилсиландиола величину 0,33, а для хлорметилметилсиландиола — величину 0,0094. Последнее обстоятельство обусловлено индуктивным влиянием атома хлора, оттягивающего электроны от атома кислорода и тем самым понижающего его способность к присоединению протона.

При щелочном катализе первая стадия реакции состоит во взаимодействии гидроксил-аниона с силанольной группой с последующей реакцией силаполят-аниона со второй гидроксильной группой силанола по схеме:



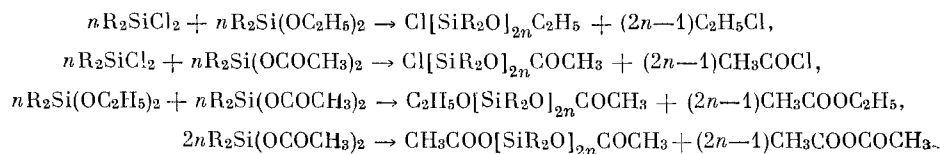
Характерным отличием силоксановой цепи является ее большая гибкость. Это приводит к тому, что на определенной стадии роста цепи концы цепи сближаются настолько, что происходит их замыкание и образование циклических продуктов. Это явление настолько характерно, что при гидролитической поликонденсации диметилдихлорсилана можно получить в определенных условиях октаметилциклотетрасилоксаны с выходом до 90%:



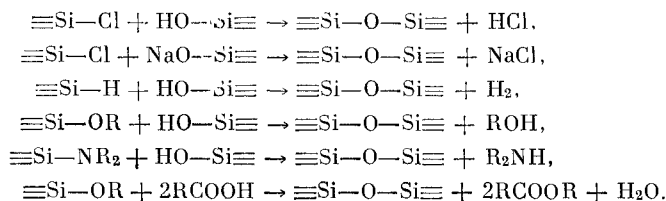
Образование циклов характерно не только для дифункциональных, но и для трифункциональных мономеров. Формальная схема гидролитической поликонденсации органотрихлорсилана, приведенная выше, должна приводить к образованию сильно разветвленного или пространственно сшитого полимера. В действительности в образующихся полимерах содержание гидроксильных групп значительно меньше, чем требуется по теории для разветвленного полимера. Вместе с тем такие полимеры сохраняют плавкость и растворимость, что свидетельствует об отсутствии пространственно сшитой структуры. Все это заставляет признать, что полимеры, образующиеся при гидролитической поликонденсации трифункциональных мономеров, содержат в своей структуре циклические звенья.

Гетерофункциональная поликонденсация является вторым важным методом получения полиорганосилоксанов. Типичными примерами гетеро-

функциональной поликонденсации являются реакции:



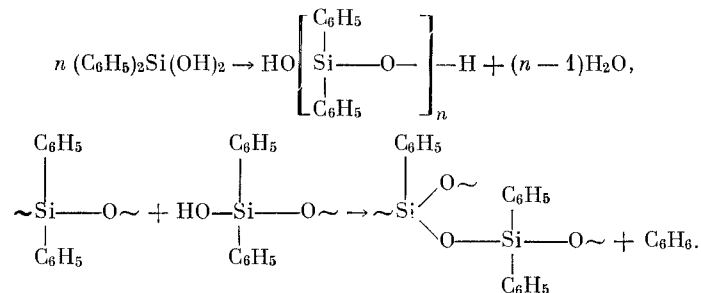
Можно также привести ряд примеров образования силоксановой связи по аналогичному типу:



Все эти реакции проходят при повышенной температуре и требуют присутствия катализаторов типа протонных или апротонных кислот. Наиболее употребительным катализатором является безводное хлорное железо.

При проведении гетерофункциональной поликонденсации в присутствии катализаторов возможны нежелательные побочные реакции отщепления органических групп от атома кремния, которые приводят к разветвлению и сшиванию цепей. Отщепление проходит особенно легко в том случае, если органическая группа имеет четко выраженный отрицательный характер, как, например, фенильная группа.

Высокая реакционная способность фенильной группы в гетерофункциональной поликонденсации заслуживает особого внимания. Экспериментальные данные показывают, что при поликонденсации дифенилсилилдианола в массе и растворителе при 200° С наряду с нормальным процессом поликонденсации по гидроксильным группам наблюдается также побочная реакция:

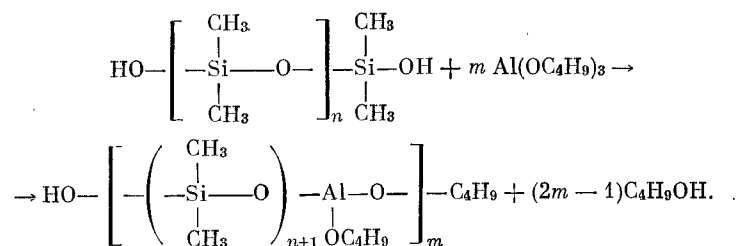


Эта реакция при проведении в указанных выше условиях выражена настолько резко, что выход бензола составляет 18—21 мол. % от общего числа фенильных групп, участвующих в реакции.

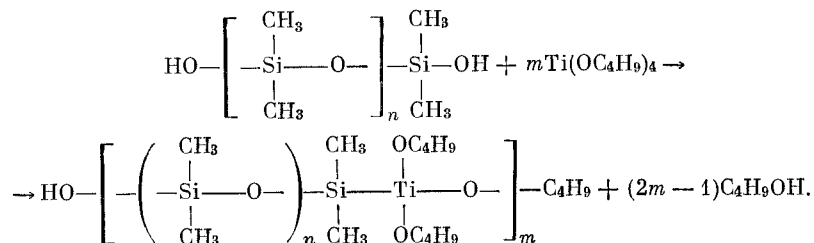
Предполагаемый механизм отщепления фенильной группы обусловлен, по-видимому, способностью кремния в отличие от углерода образовывать переходное пентавалентное состояние (гибридизация sp^3) при действии нуклеофильных реагентов, в результате чего облегчается отрыв связанной с кремнием электроотрицательной группы.

Реакция гетерофункциональной поликонденсации представляет особый интерес для синтеза полиэлементоорганосилоксанов. Исследования показывают, что при поликонденсации α,ω -диоксиполидиметилсилокса-

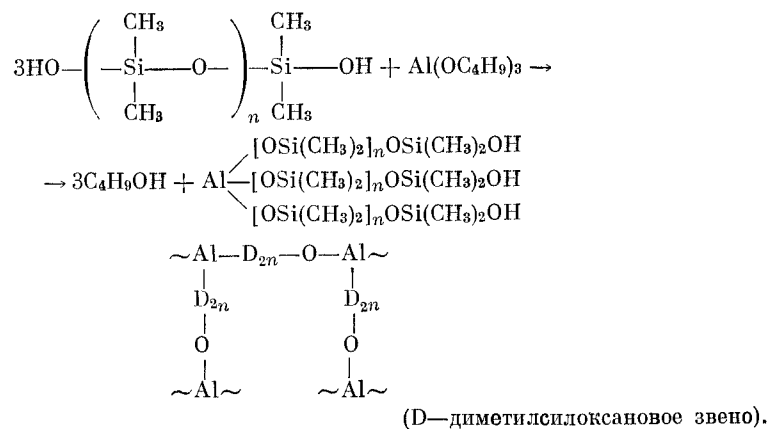
нов с бутилатом алюминия происходит образование полимера по схеме



Эта реакция имеет общий характер. При взаимодействии α, ω -диокси-полидиметилсилоксанов с тетрабутоксититаном в молекулярном отношении 1 : 1 образуются полтитанодиметилсилоксаны в соответствии с приведенной ниже схемой:



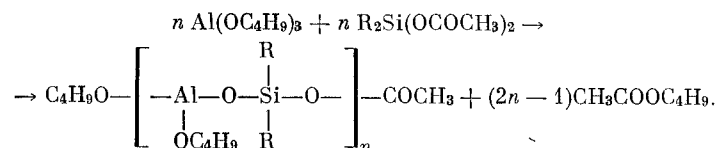
Рассмотренный метод образования полиметаллоорганосилоксанов представляет особый интерес в том случае, когда реагирующие компоненты, α, ω -диоксиполидиметилсилоксаны и бутилат алюминия, берутся в молекулярном отношении 3 : 1. В этом случае процесс протекает в две стадии по следующему уравнению:



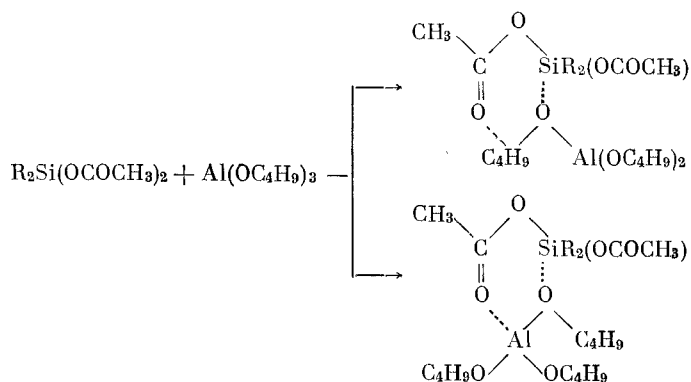
В конечной стадии процесса образуется полимер с пространственной структурой, имеющей в узлах сетки атомы алюминия. Расстояние между атомами алюминия в образующемся полимере зависит от среднего значения коэффициента полимеризации, характеризующего исходный α, ω -диоксиполидиметилсилоксан, и составляет величину 2D , как это следует из приведенного уравнения.

Как уже указывалось выше, метод гетерофункциональной поликонденсации открывает широкие возможности для получения полимеров с неорганическими главными цепями молекул. Однако при гетерофункциональной поликонденсации следует учитывать возможность побочных реакций, которые специфичны именно для полимеров этого типа.

Бутилат алюминия реагирует с диорганодиацетоксисиланами по обычной схеме:

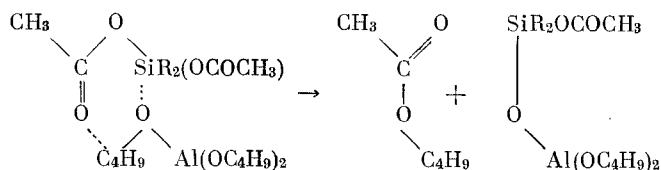


Однако эксперимент показывает, что в образующемся полимере в зависимости от природы органических радикалов, связанных с кремнием, содержится несколько большее количество ацетатных групп, чем это требуется по уравнению. Вместе с тем в побочных низкомолекулярных продуктах реакции можно обнаружить не только соответствующий сложный эфир, но также и диорганодибутоксисилан. Эти данные позволяют предположить, что наряду с гетерофункциональной поликонденсацией происходит обмен ацетоксигрупп у кремния на буюксигруппы с образованием диорганодибутоксисилана и ацетатных производных алюминия. По нашему мнению, двойственный характер процесса обусловлен возможностью образования двух типов первичных комплексов на первой стадии реакции, как это показано на схеме:

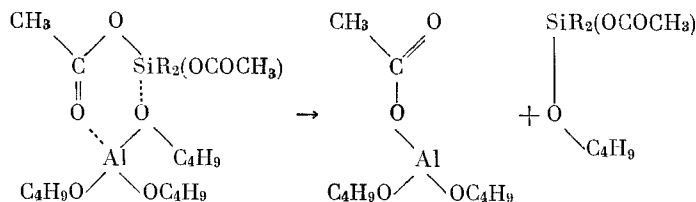


Дальнейший распад образующихся комплексов будет происходить по двум направлениям.

В первом случае атом кислорода алкоксильной группы взаимодействует с кремнием с образованием связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ и сложного эфира:



Во втором случае распад комплекса приведет к образованию диорганобуюксиацетоксисилана:



Дальнейшее течение реакции проходит в соответствии с приведенными выше схемами с образованием полиалюмоорганосилоксанов, имеющих различное количество ацетатных групп у атома алюминия, и диорганоди-

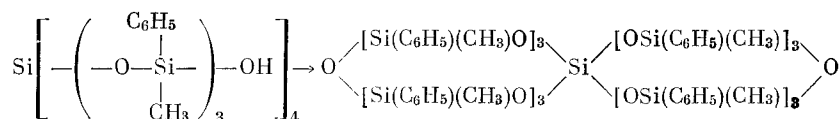
бутоксисиланов. Экспериментальные данные показывают, что между выходом диорганодибутоксисилана, бутилацетата и содержанием ацетатных групп в полимере существует прямая связь, как это видно из таблицы.

Реагент	Выход, мол. %		Содержание ацетатных групп в полимере, %
	$R_2Si(OC_4H_9)_2$	$CH_3COOC_4H_9$	
$(CH_3)_2Si(OCOCH_3)_2$	44,0	33,3	20,59
$(C_2H_5)_2Si(OCOCH_3)_2$	18,5	62,8	12,03
$(CH_3)(C_6H_5)Si(OCOCH_3)_2$	—	68,4	6,08

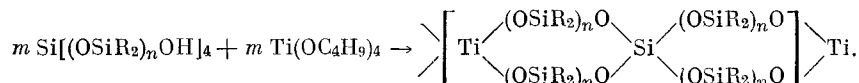
Подводя итог сказанному, можно отметить, что при гетерофункциональной поликонденсации всегда возможен обмен функциональных групп между реагентами, что иногда существенно сказывается на молекулярном весе или на структуре образующегося полимера.

Особый интерес представляет гетерофункциональная поликонденсация дифункциональных α, ω -диоксиполидиорганосилоксанов с ограниченной длиной цепи с тетрафункциональными производными кремния или титана. Как уже указывалось, большая гибкость органосилоксановой цепи в ряде случаев приводит к образованию внутренних циклических структур. При определенной оптимальной длине цепи ответвления процесс циклизации является преобладающим, в результате чего могут быть получены полимеры со спироциклической структурой главной цепи.

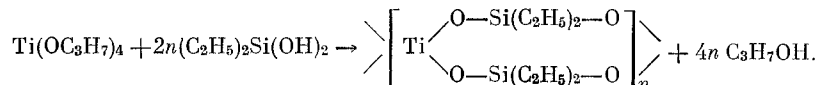
Так, при термической поликонденсации *тетракис*-(3,5,7-триметил-3,5,7-трифенил-7-гидрокси)силана и *тетракис*-(3,5,7-триметил-3,5,7-трифенил-7-гидрокси)титана образуются спироциклические соединения в соответствии со схемой:



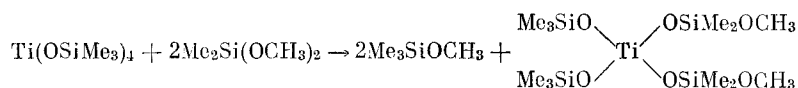
При поликонденсации разветвленных крестоподобных олигомеров с органическими производными кремния или титана образуются спироциклические полимеры по схеме:



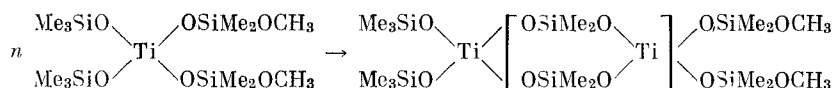
Образование спироциклических соединений олигомеров наблюдалось также при поликонденсации тетрапропоксититана с диэтилсиландиолом:



Интересная реакция поликонденсации наблюдается при взаимодействии *тетракис*-триметилсилоксититана и диметилдиметоксисилана. В этой реакции на первой стадии происходит отщепление триметилметоксисилана по схеме:



При дальнейшей поликонденсации происходит образование спироциклического полимера:



Оценка полученных полимеров диффузионно-седиментационным анализом показала, что в составе полимера содержится высокомолекулярная фракция с мол. весом 60000—300000 и низкомолекулярная фракция с мол. весом до 3000. Аналогичные результаты были получены при использовании метода гель-хроматографии.

Приведенные примеры показывают, что поликонденсация как метод может быть широко использована для получения полимеров с неорганическими главными цепями молекул.

Б. Е. Иванов, Я. А. Левин

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ХИМИИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ (ФОП)

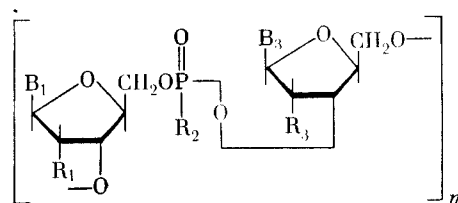
МЕСТО ФОП СРЕДИ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ФОП ПРИРОДНОГО ТИПА

Кремний, кислород, алюминий и множество тяжелых поливалентных элементов образуют природные линейные и трехмерные полимеры — минералы, построенные посредством высокополяризованных и ионных химических связей. В то же время элементы органогены — углерод, водород, кислород, азот, расположенные в I и II периодах таблицы Д. И. Менделеева, для которых характерны относительно малополярные химические связи, служат основой огромного большинства как до сих пор полученных в лабораториях, так и выпускаемых промышленностью синтетических полимеров. Такие чисто органические полимеры, в отличие от минеральных, обладают оптимальным сочетанием относительной стабильности и изменчивости, способностью проявлять весьма разные свойства в зависимости от состава, строения, способов модификации и переработки. Не удивительно, что природа «выбрала» именно органические соединения для построения самых пластичных систем — живых организмов, главным образом из больших полимерных молекул, включающих С, Н, О, N.

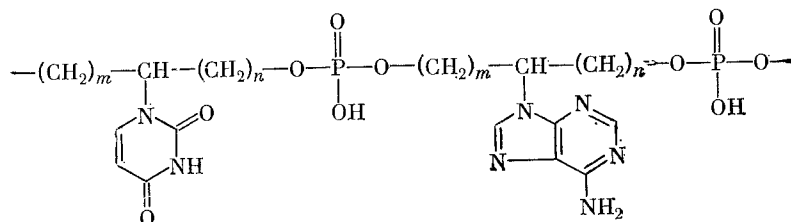
Однако разделение полимеров на стабильные, «консервативные», чисто неорганические полимеры и пластичные, «многоликие», органические, хотя и верно в основном, но относительно. На границе органической и неорганической химии развилась мощная и полнокровная химия элементоорганических соединений, ставшая самостоятельным разделом химии. Таким же образом и в области высокомолекулярных соединений элементоорганические полимеры рассматриваются самостоятельно. Введение в органические полимеры элементов неорганогенов III и следующих периодов, а также фтора позволяет сообщать им некоторые свойства неорганических полимеров. Кремний- и фторорганические полимеры завоевали прочное и признанное место среди синтетических материалов конструкционного назначения.

Этого не скажешь о фосфорорганических полимерах. Их применение в технике ограничивается использованием в качестве ионообменных смол, олигомерных антипиренов и, возможно, в специальных отраслях аэрокосмической техники (фосфазены). Однако нельзя рассматривать только конструкционные и вообще только технические аспекты применения, определяя место тех или иных полимеров среди других. Существует такая группа ФОП, без которой невозможно ничто живое. Речь идет о нуклеиновых кислотах. С химической точки зрения — это ФОП с атомами фосфора в главной цепи, полиэферы фосфорной кислоты, несущие в качестве боковых групп пуриновые и пиримидиновые основания. Фосфор — элемент органоген, он — неотъемлемая часть важнейшего класса биополимеров, управляющего основными процессами биосинтеза. Именно фосфор, полифосфатная, а не полисульфатная, полисиликатная или другая структура подобного типа была избрана природой для этой цели.

Работы по исследованию био-ФОП ведутся очень интенсивно, в том числе внимательно исследуются макромолекулярные аспекты химии и физики нуклеиновых кислот. Эти исследования выполняются в основном биохимиками и в меньшей степени «классическими» полимерщиками физического и физико-химического направлений. Однако именно здесь в дальнейшем следует ждать основных успехов в области химии синтетических ФОП. Пока что ведутся работы по синтезу модельных олиго- и полинуклеотидов с целью разрешения на этих моделях некоторых вопросов связи структуры и биологической активности и выяснения вклада отдельных взаимодействий в структуру, физико-химические и биологические свойства нуклеиновых кислот. Помимо синтетических полинуклеотидов,

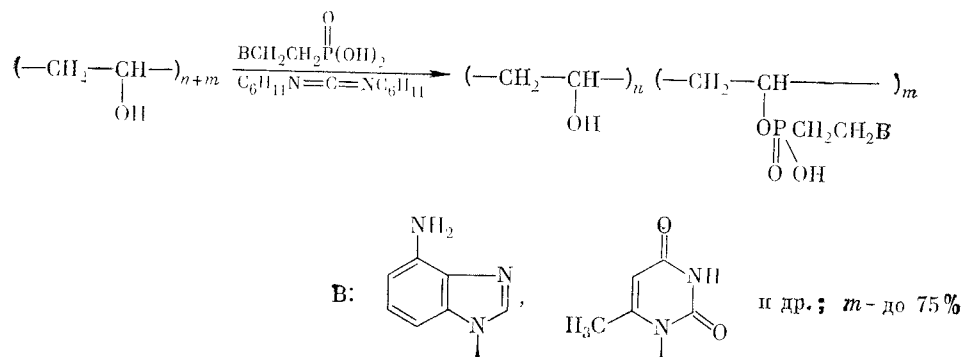


построенных на основе естественных нуклеозидов, в настоящее время получено много полинуклеотидов, содержащих модифицированное гетероциклическое основание (В), сахарный или фосфорный фрагмент. Для синтеза полинуклеотидов используются два метода: чисто химический (поликонденсация мононуклеотидов) и ферментативный [4]. Разрабатываются пути синтеза и более простых формальных аналогов полинуклеотидов, в частности, содержащих алкиленовую цепочку вместо сахарного фрагмента [2]:

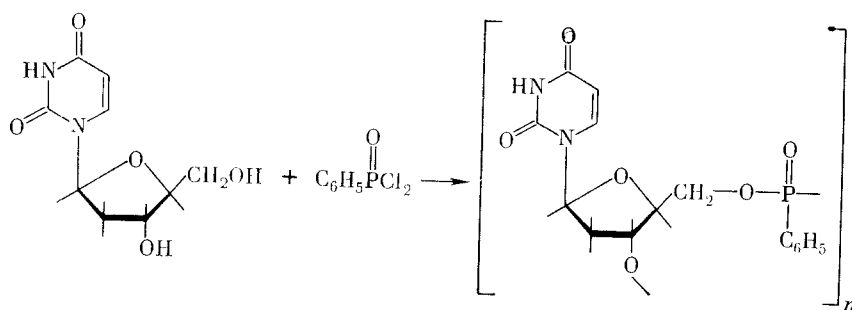


Синтетические ФОП — аналоги нуклеиновых кислот, даже очень сильно отличающиеся от своего природного прототипа, способны моделировать часть их специфических химических функций. Так, полученный синтетическим путем [3] этерифицированный нуклеозидами, поливиниловый спирт вызывает значительный гипсохромный эффект в смесях

с натуральными нуклеиновыми кислотами:



Это доказывает, что модельные цепочки комплементарны натуральным и образуют участки с нативной двухцепочечной структурой, столь характерной для ДНК. Другой пример успешного синтеза достаточно высокомолекулярных моделей — синтез Каррахером фосфонатного аналога ДНК [4]:



СИНТЕТИЧЕСКИЕ ФОП НЕПРИРОДНОГО ТИПА

Когда в 50-е годы на фоне стремительного роста работ в области высокомолекулярных соединений стали бурно развиваться и исследоваться ФОП, то основным свойством, которое ожидали обнаружить у этих полимеров, обычно называли термостабильность (очевидно, по аналогии с кремнийорганическими полимерами и, имея в виду высокую термическую стабильность ряда ароматических фосфорорганических соединений (ФОС)). Высказывания о предполагаемых достоинствах ФОП, как высокотермостойких полимеров, можно встретить до настоящего времени, но на самом деле нет никаких данных, что именно фосфор может придать полимерам термостойкость. Практика не подтвердила возлагавшихся на ФОП ожиданий в этой области (об этом будет сказано ниже), однако другие специфические свойства, которые ожидались от ФОП, — высокая адгезия, ионообменные и экстракционные свойства, и в первую очередь, негорючесть — оказались действительно им присущими, и именно они привлекают к ФОП пристальное внимание как химиков-полимерщиков, так и инженеров.

ФОП И ПРОБЛЕМА ОГНЕСТОЙКОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

К сожалению, огнестойкость полимеров не всегда четко отличают от термостойкости, ибо полимер может быть термостойким, но не огнестойким, и наоборот. ФОП принадлежат к последнему типу. Под огнестойкостью мы подразумеваем способность не проводить пламя (негорючесть) или проводить его медленно и прекращать горение после удаления основного источника пламени (самозатухание).

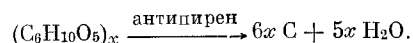
Современные крупнотоннажные, самые важные и дешевые полимерные материалы являются потенциальным топливом. Человечество уже не мо-

жет отказаться от этих материалов и вынуждено расплачиваться за их применение большими материальными и людскими потерями от огня. Это является одним из существенных барьеров, сдерживающих еще более широкое применение полимерных материалов.

Если кремний- или фторсодержащие полимеры имеют совершенно особые свойства, отсутствующие у других полимеров, но необходимые только в специальных, достаточно узких областях применения, то введение в полимеры фосфора часто сообщает им свойство негорючести — всегда абсолютно необходимое. Это все больше осознается теперь и химиками, и эксплуатационниками. По-видимому, основной областью применения ФОП и фосфорорганических олигомеров в технике будет модификация крупнотоннажных полимерных материалов с целью придания им негорючести (антипирирование).

Механизм антипирирования соединениями фосфора достаточно сложен, выяснен еще только в самых общих чертах и в высокой степени зависит от природы защищаемого материала [5]. Но ясно следующее. Лучший эффект достигается, если фосфор входит в полимерную цепь, а не введен в виде низкомолекулярной добавки (перевод фосфора в форму ФОП может быть осуществлен и в ходе самого процесса горения); антипирующее действие фосфора резко улучшается при комбинации последнего с хлором и особенно бромом или азотом (аминные формы), так как эти элементы дают при пиролизе газообразные ингибиторы горения летучих; фосфор является наилучшим ингибитором горения твердой фазы (углисто-го остатка) — тления: требуется введение малых количеств фосфорного антипирена, чтобы обеспечить оптимальную огнестойкость.

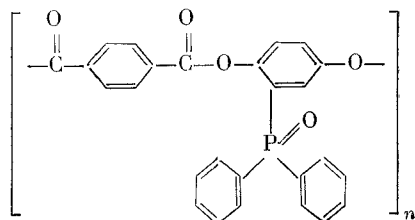
Лучше всего исследован процесс антипирирования при помощи ФОП и ФОС целлюлозных материалов. Особенно важным оказался каталитический процесс разложения целлюлозы на углистый остаток и воду кислыми продуктами их пиролиза, что и создает наихудшие условия для распространения огня (так называемое активное антипирирование):



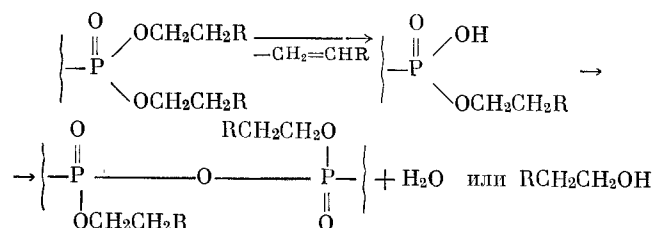
Весьма перспективными оказались методы антипирирования целлюлозы посредством прививки к ней фосфорсодержащих мономеров [6] и поликонденсация амидов карбоновых кислот с α -оксиметильными производными фосфора, осуществляемая непосредственно на ткани или на волокне и приводящая к трехмерным фосфор-азотсодержащим полимерам [7]. Многочисленные полимераналогичные превращения целлюлозы [8] обычно требуют жестких условий и менее приемлемы с технологической точки зрения, за исключением, вероятно, карбамидной этерификации [9]. Очевидно, в области антипирирования очень эффективным будет использование олигомеров и ферполимеров.

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ, АДГЕЗИОННЫЕ, ИОНООБМЕННЫЕ И ДРУГИЕ СВОЙСТВА ФОП

Термостойкость ФОП часто переоценивают. Все опубликованные данные свидетельствуют, что термостойкость ФОП сравнима с термостойкостью их углеродных аналогов только в том случае, если атом фосфора входит в термически стабильные группировки типа $\text{Ar}-\text{P}$ [10]



Более характерно для фосфорсодержащих группировок понижать термостойкость полимеров. Это наблюдается практически всегда, когда фосфор включен в фосфатные, фосфонатные и другие подобные группировки со связями $P-O-C$ в главной или боковой цепи или входит в кислотные группировки $P-O-H$. Дело в том, что при $100-150^\circ C$ эти группировки, особенно кислотные, способны к весьма многообразным химическим превращениям, и в частности, к катализу обменных процессов, элиминирования различных группировок [11]. Эти кислотные группы способны образовываться в указанном температурном диапазоне из сложноэфирных группировок посредством их дезалкилирования [12]. (Если ФОП — полиэфир кислоты фосфора, то это означает и деструкцию его главной цепи.) Возможны и другие процессы, приводящие к появлению кислотности. В целом материал деструктируется, теряет свои исходные свойства, и это совсем не связано с разрывом связей $P-C$, на термостабильность которых возлагались ранее большие надежды:



На путях накопления кислотных группировок при термическом воздействии существует, однако, возможность, приводящая к кажущемуся увеличению термостабильности ФОП. Это спивка посредством образования пиродифосфонатных, пиродифосфатных и т. п. связей [12]. Но в целом многообразные химические возможности фосфорсодержащих группировок обуславливают термическую нестабильность ФОП за счет различных реакций, развивающихся при умеренном нагревании.

Отмечалось положительное влияние фосфорсодержащих групп на термоокислительную стабильность поликарбонатов [13]. Сейчас еще трудно сделать обобщающие выводы о влиянии фосфора на теплостойкость и механические свойства ФОП, можно лишь отметить, что влияние это чрезвычайно сложно и разносторонне.

Небольшой молекулярный вес часто является причиной хрупкости и трудной перерабатываемости ФОП, их непригодности для получения пленок и волокон.

Способность фосфора образовывать экстремально полярную фосфорильную связь, возможность образования за счет фосфорсодержащих группировок солевых и других связей с металлическими и полярными поверхностями обуславливает интерес к ФОП как к адгезивам и к добавкам, повышающим адгезию полимерных материалов. Качественные сообщения часто, но не всегда, подтверждают эти ожидания. Недавно установлено, однако, что эффект повышения прочности клеевого шва действительно имеет место, наилучший результат часто достигается при введении очень малого количества фосфора, а зависимость эффекта от содержания последнего носит экстремальный характер [14].

Успехи в области синтеза и применения ФОП в качестве сорбентов, в частности ионообменников, рассмотрены в недавнем обзоре Лейкина и Ратайчака [15]. Существенна высокая селективность фосфорсодержащих ионитов, их комплексообразующая активность. Большим преимуществом является возможность широкого варьирования заместителей при фосфоре, которое позволяет изменять как сам активный центр, так и его окружение. Последнее очень важно для придания спитым ФОП свойства хелатоенов. Отмечается также высокая термическая устойчивость связей $C-P$, которые закрепляют фосфор на полимерной матрице (в противоположность

таким же связям C—N и C—S). Здесь нет противоречия с тем, что выше говорилось о проблеме термостабильности ФОП, так как обычно в ионообменниках как раз желательны кислые группы P—ОН, которые сразу и вводят в полимер, а матрица вполне устойчива к этим группам. Преимуществом фосфорсодержащих ионитов является также их высокая, по сравнению с ионитами других классов, радиационная устойчивость.

ПРОБЛЕМЫ СИНТЕЗА ФОП

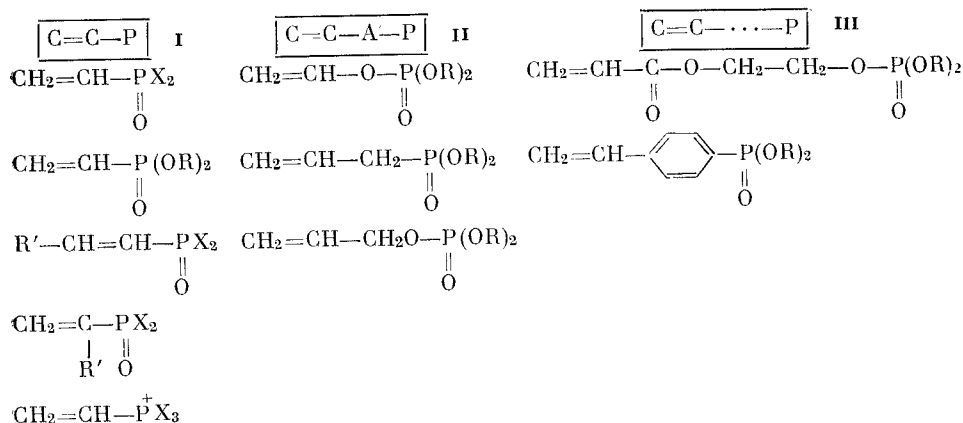
В 40—50-е годы было установлено, что на основе фосфорорганических соединений могут быть получены все известные типы полимеров (линейные, разветвленные и сшитые, карбоцепные и гетероцепные, с фосфором в основной и боковой цепях) и что для этого в принципе пригодна как поликонденсация, так и полимеризация. Но несмотря на эту принципиальную возможность, химия высокомолекулярных соединений фосфора с самого начала попала в более трудное положение по сравнению с, казалось бы, аналогичной и успешно развиваемой химией кремний- и фторорганических полимеров.

При синтезе фторорганических полимеров химики не столкнулись с принципиальными затруднениями в получении высокомолекулярных продуктов хорошо известными в полимерной химии методами. Это — поликонденсация для кремний- и полимеризация для фторсодержащих полимеров. Однако оба эти метода в случае фосфорорганических мономеров (ФОМ) почти никогда не приводят к полимерам достаточно высокого молекулярного веса, что стало, наряду с относительно высокой стоимостью мономеров, основной трудностью на пути внедрения их в практику.

Рассмотрим различные методы, применяемые для синтеза ФОП.

Радикальная полимеризация и сополимеризация. Радикальная полимеризация моновинильных производных фосфора протекает весьма различно в зависимости от взаимного расположения фосфора и двойной связи.

Типы винильных ФОМ



Если они расположены в молекуле достаточно далеко (III), то получаются полимеры большого молекулярного веса, и существенных особенностей, связанных с введением фосфора, не наблюдается. В этом случае практически имеет место полимеризация стирола, акрилата и т. п., и удаленный фосфорсодержащий заместитель существенно не влияет на процесс. Если же фосфор стоит непосредственно у двойной связи (I), подвергаемой полимеризации, или отделен от нее атомом кислорода (II), то получаются только олигомеры. При наличии аллильной группировки на первый план выступают особенности аллильной полимеризации, что также приводит к олигомерам. В 60-е годы изучение радикальной поли-

меризации винилфосфонатов, выполненное Колесниковым и сотр. [16], а также и другими исследователями, привело к заключению, что низкие молекулярные веса образующихся полимеров связаны с высокими скоростями отрыва водорода от алкоксильных групп, отождествляемого с обрывом кинетической цепи. Еще менее определенны выводы о причинах этого явления для других типов винильных фосфорорганических мономеров, например винилфосфиноксидов [17].

В последнее время систематическое исследование особенностей радикальной полимеризации винильных ФОМ проводится в лаборатории авторов в Институте органической и физической химии Казанского филиала АН СССР. В частности, подробным исследованием кинетики брутто-процесса и элементарных стадий роста и обрыва цепи радикальной полимеризации ряда винилфосфонатов, термодинамики этого процесса и зависимости молекулярных весов от концентрации мономера при полимеризации в бензоле установлено, что имеет место недеградационная передача цепи, а обрыв носит строго квадратичный характер. Однако кинетика элементарных стадий характеризуется рядом существенных особенностей, заставляющих выдвинуть предположение о внутримолекулярной перегруппировке радикала-носителя цепи скорее всего за счет циклизации посредством атаки на фосфорильный кислород [18]. Перегруппировка предшествует передаче, не сопровождающейся гибелью кинетической цепи. Обнаруженная в модельных системах реакция присоединения алкильных радикалов к фосфорильному кислороду [19] и известный факт образования продуктов высокого молекулярного веса при радикально-инициированной полимеризации галогенидов трибутилвинилфосфония [20] показывают, что фосфорильная группа участвует в актах передачи цепи.

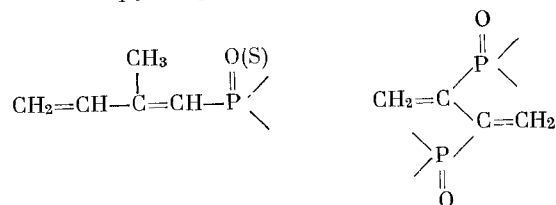
Что касается отрыва водорода от алкоксильных групп, то изучение кинетики взаимодействия ряда низко- и высокомолекулярных радикалов с различными типами ФОС показало, что все структурные фрагменты, входящие в ФОМ, обладают более низкой способностью реагировать со свободными радикалами, чем те же фрагменты в органических аналогах ФОС. Это обстоятельство и отсутствие влияния на степень полимеризации замещения на дейтерий всех атомов водорода в метоксильных группах диметилвинилфосфоната доказывает, что перенос водорода от алкоксильных групп не является лимитирующей стадией в передаче цепи. В целом же следует отметить, что именно более высокая реакционная способность ФОС по сравнению с чисто органическими соединениями (в частности фосфорильной группы по сравнению с карбонильной) обуславливает особенность радикальной полимеризации ФОМ.

Кинетические данные вместе с результатами исследования сополимеризации широкого ряда винильных ФОМ типа I [21] позволили определить реакционную способность этих мономеров и соответствующих им радикалов. По всем количественным показателям эти мономеры и радикалы являются промежуточными между высокосопряженными акрилатами и не-сопряженным винилацетатом или винилхлоридом. Таким образом, в полимеризационной активности ФОМ находит свое отражение хорошо известный в химии фосфора факт малой способности углерод-углеродных двойных связей и неспаренного электрона у α -углерода сопрягаться с фосфорильной двойной связью ($P=O$). Об этом же свидетельствует величина энтальпии гомополимеризации диэтилвинилфосфоната [18]. Винилфосфаты по своей реакционной способности весьма напоминают винилацетат [21].

Радикальная сополимеризация — один из перспективных методов получения линейных ФОП. Часто удается подобрать такие компромиссные условия, которые позволяют ввести в цепь достаточно много фосфора и не настолько снизить молекулярный вес, чтобы продукт потерял свойства высокополимера. Особенно легко это удается для малосопряженных

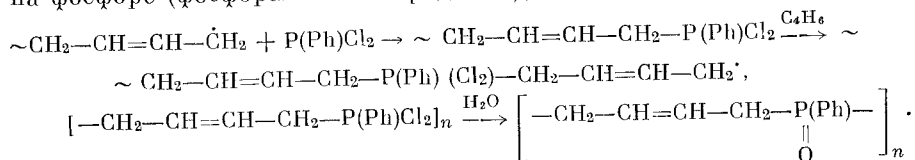
сомономеров типа винилацетата, которые сравнимы с ФОМ по своей активности и часто дают с ними сополимеры, обогащенные фосфорными звеньями [21].

Весьма перспективным оказалось использование в сополимеризации мономеров с диеновой группировкой у атома фосфора:



Реакционная способность фосфорсодержащих диенов выше, чем моновинильных ФОМ [18, 22]. Введение диеновой группировки к атому фосфора приводит к тому, что реакционная способность этих ФОМ часто оказывается выше, чем органических сомономеров, что приводит к обогащению сополимеров ФОМ. Существенное влияние на поведение фосфорсодержащих диенов в сополимеризации, по-видимому, оказывает образование комплексов с переносом заряда фосфорорганический мономер — сомономер [23]. По всей видимости, диенфосфонаты — наиболее перспективные мономеры с точки зрения получения полимеризационных ФОП с высоким содержанием фосфора и удовлетворительным молекулярным весом.

Очень своеобразна радикальная семивинильная сополимеризация диенов и стирола с арилдихлорфосфинами [24]. При этом используется способность трехкоординационного атома фосфора переходить при взаимодействии с макрорадикалом в высшее валентное состояние и за счет этого образовывать новую связь С—Р и новый радикал с активным центром на фосфоре (фосфорацильный радикал), способный далее вести цепь:

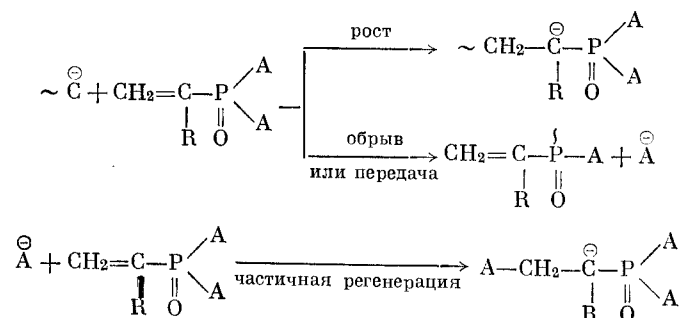


Сополимеризация и, очевидно, сополиконденсация с небольшим количеством ФОМ — весьма перспективный путь для модификации обычных полимеров фосфором с целью придания им тех ценных качеств, которые фосфор может привнести в полимер.

Перспективно также применение в радикальной полимеризации двух неопредельных ФОМ, что позволяет обойти трудности в получении высокомолекулярных ФОП. Этот способ обхода заключается в компенсации малой длины линейных участков цепи их сшивкой. При этом часто могут быть получены трехмерные полимеры со всем комплексом свойств высокомолекулярных тел [25]. Подробное исследование кинетики трехмерной полимеризации двунеопредельных ФОМ позволило выявить роль как общих факторов, регулирующих полимеризацию несопряженных диенов, так и факторов, характерных только для фосфорсодержащих мономеров [26].

Ионная и ионно-координационная полимеризация. О катионной полимеризации ФОМ ничего не известно. Это понятно, так как все фосфорсодержащие группы электроотрицательны и должны способствовать скорее анионной и анионно-координационной полимеризации. Немногочисленные пока работы показывают, что это действительно так, причем замена радикального активного центра на анионный в определенных условиях приводит к получению линейных полимеров высокого молекулярного

веса со всем комплексом свойств высокополимеров [12]. Таким образом, изменение природы активного центра при полимеризации винильных ФОМ — еще один способ преодоления (или обхода) упоминавшейся выше трудности получения высокомолекулярных ФОП. Однако анионная полимеризация винилфосфонатов, так же как и радикальная, в некоторых чертах резко отличается от полимеризации их структурных аналогов — акрилатов. Причина та же — высокая и разнообразная реакционная способность ФОС. В силу очень высокой нуклеофильности атома фосфора фосфорильная группа успешно конкурирует с двойной связью за анионный центр. Это приводит к высокой скорости обрыва кинетических цепей и необходимости использовать относительно большие количества инициатора.



Что касается полимеризации винильных ФОМ на металлоорганических катализаторах, то полученные до сих пор немногочисленные результаты не позволяют считать этот способ перспективным: вероятно, имеет место дезактивация активных центров донорными участками фосфорсодержащих групп (>P: , >P=O , $-\text{O}-\text{P}$).

Поликонденсация. Равновесная или неравновесная поликонденсация как метод синтеза ФОП всегда привлекала исследователей тем, что этот метод приводит к полимерам с фосфором в главной цепи, а также и тем, что двухосновные кислоты фосфора, их эфиры и дихлорангидриды — одни из самых доступных ФОС. Однако, как и в случае радикальной полимеризации, многочисленные варианты поликонденсации большей частью приводят к продуктам низкого молекулярного веса и часто с небольшими выходами. Причиной этого, как всегда, является большое разнообразие химических возможностей, заложенных в ФОС, благодаря которым при высокотемпературной поликонденсации многочисленные побочные процессы успешно конкурируют с желаемым направлением реакции. Этот вопрос рассмотрен на примере неравновесной межфазной поликонденсации дихлорангидридов кислот фосфора в недавнем обзоре Каррахера [27].

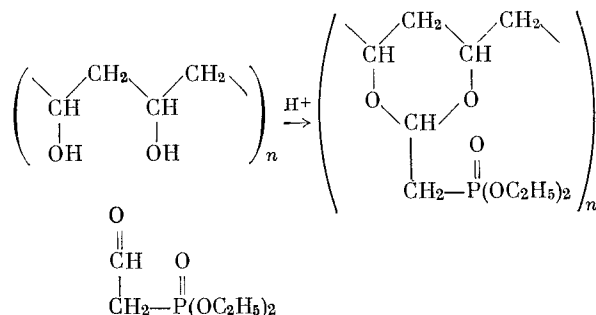
Наиболее существенными факторами, вызывающими побочные реакции, конкурирующие с поликонденсацией, являются:

- 1) снижение реакционной способности второй связи $\text{P}-\text{Cl}$ после замещения первого атома хлора вследствие понижения электронной плотности на фосфоре;
- 2) возможность образования циклических соединений (при использовании алифатических диолов и диаминов);
- 3) гидролитическая неустойчивость связи фосфор—гетероатом;
- 4) подверженность дихлорангидрида гидролизу благодаря гидрофильности, обусловленной высокой полярностью фосфорильной группы.

Действие второго, третьего и четвертого факторов распространяется и на поликонденсацию дихлорангидридов карбоновых кислот, но там их влияние на процесс далеко не так сильно, как при использовании дихлорангидридов кислот фосфора. А первый фактор связан с валентностью фосфора, действие его невозможно в карбоновом ряду.

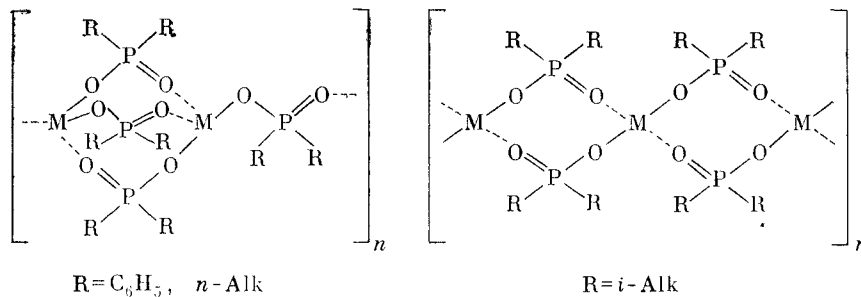
Тем не менее тщательным подбором условий поликонденсации с учетом перечисленных и многих других факторов Каррахеру [27] удалось получить полифосфонаты и полифосфонамиды с молекулярным весом до сотен тысяч.

Полимераналогичные превращения. Они давно и успешно применялись для получения главным образом фосфорорганических ионообменников. Использование заранее полученных длинных полимерных цепей, не содержащих фосфора, тем более ценно, что, как говорилось выше, полимеризация и поликонденсация ФОМ большей частью приводят лишь к низкомолекулярным продуктам. Однако методы введения фосфора в полимерную матрицу достаточно жестки и очень часто сопровождаются частичной деструкцией и сшивкой. Поэтому несомненный интерес приобретает разработка мягких методов полимераналогичных превращений, позволяющих получать линейные растворимые ФОП с высоким содержанием фосфора, построенные из строго определенных элементарных звеньев. Работы подобного рода очень немногочисленны. К ним можно отнести упоминавшуюся уже карбодиимидную конденсацию поливинилового спирта с нуклеозидоподобными моноалкилфосфатами [3] и ацеталирование этого полимера диэтилфосфонацетальдегидом в очень мягких условиях [28].



Полимераналогичные превращения самих ФОП могут быть использованы для целей органического синтеза. Пример этого — очень элегантный и удобный синтез олефинов по Виттигу на полимерном илде [29].

Поликоординация ФОП с главной неорганической цепью. В последнее время быстро растет число работ по синтезу и исследованию поликоординационных ФОП. Соли двухвалентных металлов и фосфиновых кислот построены в виде полимерных цепей за счет координационных связей (отмечалось, что фосфиновые кислоты исключительно подходят для целей поликоординации [30]). Строение этих своеобразных ФОП с чисто неорганической главной цепью, как оказалось, различно в зависимости от природы заместителей в кислоте и природы металла [31], а молекулярные веса достигают сотен тысяч.



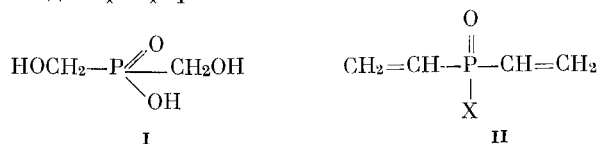
Особенно интересны производные алюминия (политрисфосфинатоаланы), которые, несмотря на трехвалентность алюминия, линейны [30]. Молекулы таких полимеров — жесткие стержни, их растворы обладают чрезвычайно высокой характеристической вязкостью. Гидролитическая стойкость политрисфосфинатоаланов и многих других поликоординационных ФОП достаточно высока. Очень существенно, что координационные полимеры на основе алифатических фосфиновых кислот, особенно с разноименными алкильными группами достаточной длины, растворимы, способны плавиться и образовывать эластичные пленки.

Заметно новое оживление интереса к полифосфазенам в связи с решением проблемы их гидролитической стабильности. Наилучшей гидролитической стабильностью наряду с хорошей термостойкостью и радиационной стойкостью, полной негорючестью и относительной доступностью обладают полидиароксифосфазены и полидиперфторалкилметоксифосфазены. Современное состояние этого вопроса изложено в монографии Алкока [32].

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ МОНОМЕРЫ

Фосфорорганические мономеры еще относительно дороги. И это является одной из двух основных причин, сдерживающих применение ФОП в технике. Но следующие соображения позволяют оптимистически оценивать перспективы в этой области: спрос определяет предложение. Если будут получены незаменимые ФОП, будут разработаны и экономичные (в большом масштабе) способы синтеза мономеров; очень большие успехи в области синтеза ФОС, в том числе и из элементарного фосфора малостадийными способами, позволяют надеяться на удешевление ФОМ; последние успехи в области межфазной поликонденсации дихлорангидридов кислот фосфора позволяют рассчитывать на дальнейший прогресс в использовании этих одних из самых дешевых и доступных соединений фосфора:

Из достижений последних лет в синтезе ФОМ можно назвать синтезы бисоксиметилфосфиновой кислоты (I) из гипофосфита натрия и формальдегида [33] и синтез производных дивинилфосфиновой кислоты (II) из этилена и галогенидов фосфора [34]:



1. Основной прогресс в области химии синтетических ФОП следует ожидать в области, близкой к той, которую избрала для ФОП природа — в области аналогов нуклеиновых кислот и других подобных систем. Следует расширять работы в этом направлении.

2. В области конструкционных и вообще технически применимых ФОП основной прогресс возможен не по линии применения ФОП как таковых, а путем модификации фосфором других, крупнотоннажных, полимеров путем сополимеризации, прививки, введения добавок.

3. Ряд причин делает особенно перспективным применение в различных областях ФОП невысокого молекулярного веса — олигомеров (апприрование, апретирование, придание адгезии).

4. Явный прогресс, наметившийся сейчас после определенного застоя, в области ФОП с главной неорганической цепью и органическим обрамлением (фосфазены, поликоординационные полимеры), обещает в недалеком будущем примечательные технические достижения.

5. Особенности, отличающие полиреакции с участием ФОМ, от полиреакций чисто органических мономеров, связаны с наличием у фосфорорганических молекул дополнительных реакционных возможностей.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. К. Кочетков, Э. И. Будовский, Е. Д. Свердлов, Н. А. Симукова, М. Ф. Турчинский, В. И. Шибав. Органическая химия нуклеиновых кислот. М., «Химия», 1970, стр. 83.
2. С. А. Гиллер. I Всесоюзная конференция по химиотерапии злокачественных опухолей. Рига, 1968, стр. 19.
3. T. Seita, K. Yamaguchi, M. Kinoshita, M. Imoto. Makromol. Chem., **154**, 273 (1972).
4. F. Millih, C. E. Carracher. J. Polymer Sci., **A1**, N 9, 1745 (1974).
5. I. N. Einhorn. J. Macromol. Sci., **D1**, 113 (1971).
6. Х. М. Зиявутдинов, А. Ю. Юлдашев, Ф. И. Ибрагимов, Е. Л. Гефтер. Узб. хим. ж., № 3, 51 (1969).
7. W. A. Reeves, R. M. Perkins. Colorage, **1971**, 1.
8. Э. А. Роговин. Химия целлюлозы. М., «Химия», 1972, стр. 301.
9. И. Н. Ерёмченко, С. С. Гусев, И. П. Люблинер. ЖИХ, **42**, 2302 (1969).
10. И. М. Мадеев, Я. А. Левин, Б. Е. Иванов, В. А. Быльев, Э. Ф. Губанов. Высокомол. соед., **B16**, 304 (1974).
11. В. А. Быльев, Б. Е. Иванов, Т. И. Карпова. Пласт. массы, № 12, 48 (1966).
12. Я. А. Левин, И. П. Гозман, Л. Х. Газизова, Л. И. Христофорова, Т. А. Ягфарова, В. А. Быльев, Б. Е. Иванов. Высокомол. соед., **A16**, 71 (1974).
13. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Е. В. Коровина. Высокомол. соед., **A9**, 2246 (1967).
14. Э. Ф. Губанов, В. А. Быльев, С. В. Шуллиндин, В. Ш. Гурская, Н. А. Палихов, Б. М. Зуев. Тезисы 18-й конференции по высокомолекулярным соединениям. М., «Наука», 1973, стр. 205.
15. Ю. А. Лейкин, В. Ратайчик. Химия и технология высокомолекулярных соединений, **3**, 86 (1971).
16. Г. С. Колесников, И. Г. Сафаралиева, Е. Ф. Родионова, Г. М. Лукьяненко. Высокомол. соед., **A12**, 1051 (1970).
17. Ю. Г. Чикишев, Б. Л. Цетлин, С. Р. Рафиков. Высокомол. соед., **7**, 1489 (1965).
18. Б. Е. Иванов, Я. А. Левин, С. В. Шуллиндин. Проблемы органической и физической химии. Казань, изд. ИОФХ, 1971, стр. 182.
19. Я. А. Левин, Е. К. Трутнева, Б. Е. Иванов. ЖОХ, **44**, 1443 (1974).
20. J. J. Pellon, M. Grayson, K. J. Valan. Пат. США 3294764 (1966).
21. Я. А. Левин, Г. Б. Фридман, Б. Е. Иванов. Высокомол. соед., **17A**, 845 (1975).
22. Л. Н. Машияковский, К. А. Макаров, И. С. Охрименко, А. Ф. Николаев. Высокомол. соед., **B12**, 451 (1970).
23. Р. Э. Шакиров, В. Ш. Гурская, Х. Г. Сапатуллин, Б. Е. Иванов, С. В. Шуллиндин. Международный симпозиум «Полимеры-73». Варна, 1973, стр. 226.
24. Н. Д. Казакова. Труды Ин-та хим. наук АН КазССР, т. 23, «Мономеры и полимеры», ч. 2, 98 (1969).
25. Я. А. Левин, Р. И. Пыркин, Т. А. Ягфарова, А. А. Усольцева. Высокомол. соед., **A15**, 2070 (1973).
26. Я. А. Левин, Р. И. Пыркин, В. И. Коваленко, Б. Р. Смирнов. Высокомол. соед., **A16**, 1379 (1974).
27. С. Е. Carracher, Jr. Inorg. Macromol. Rev., **1**, 287 (1972).
28. Я. А. Левин, Л. Х. Газизова, Т. Е. Ягфарова, В. И. Коваленко, Б. Я. Тейтельбаум. Высокомол. соед., **A12**, 574 (1970).
29. S. V. Mc Kinley, J. W. Rakshys. Chem. Comm., **1972**, 134.
30. E. Flagg, D. L. Smidt. J. Polymer Sci., **A1**, N 8, 1 (1970).
31. V. Giancotti, F. Giordano, A. Ripamonti. Makromol. Chem., **154**, 271 (1972).
32. H. R. Allcock. Phosphorusnitrogen compounds. New York — London, Akad. Press, 1972.
33. Б. Е. Иванов, Т. И. Карпова. Изв. АН СССР, серия хим., **1964**, 1230.
34. Я. А. Левин, Р. И. Пыркин. ЖОХ, **43**, 578 (1973).

ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Н. М. Эмануэль

КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СТАРЕНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

В общем случае реальный полимер — это сложная многокомпонентная химическая система, включающая в качестве главного компонента высокомолекулярное соединение, а также различные добавки и примеси: пластификаторы, наполнители, красители, стабилизаторы, синергисты, дезактиваторы металлов, ингибиторы горения, следы катализаторов, инициаторов и т. д.

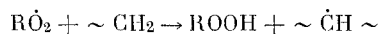
Твердый полимер с его гетерофазностью, неоднородностью, наличием надмолекулярных структур представляет собой весьма специфическую среду, в которой и протекают различные химические превращения всего многообразия компонентов. Поэтому область старения и стабилизации полимеров представляет собой особую главу химии твердого состояния, которая изучает сложные сопряженные радикально-цепные, ионные и молекулярные превращения в условиях твердых полимерных матриц с вовлечением в химический процесс самих полимерных молекул, образующих матрицу.

СВЯЗЬ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ В ПОЛИМЕРАХ С ОСОБЕННОСТЯМИ ИХ ФИЗИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

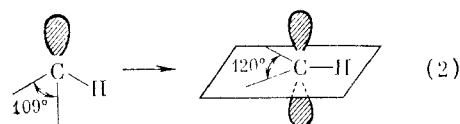
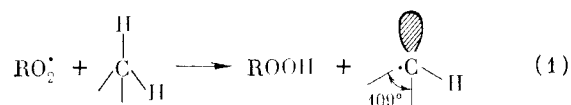
Некоторые элементарные процессы

Специфика протекания химических реакций в твердых полимерных матрицах непосредственно связана с особенностями кинетики процессов старения и стабилизации полимеров. Кинетика реакций находится в прямой зависимости от физической структуры и интенсивности молекулярных движений в полимерах. Природа такой взаимосвязи структуры и кинетики состоит в том, что молекулярные перестройки, т. е. процессы структурной релаксации макромолекул в твердых полимерах, затруднены и поэтому за время элементарного акта химической реакции не всегда успевает реализоваться наиболее выгодное состояние переходного комплекса.

В качестве примера можно рассмотреть реакцию продолжения цепи в полиолефинах [1]:



В твердом полимере эта реакция, очевидно, протекает в две стадии:



Стадия (1) является актом передачи атома водорода, в котором макро-радикал $\sim\dot{\text{C}}\text{H}\sim$ остается в состоянии sp^3 -гибридизации с пирамидальной структурой, характерной для цепи полиолефина. Вторая стадия есть перегибридизация макро-радикала из sp^3 -состояния в sp^2 -состояние с плоской структурой, соответствующей радикалу типа $\dot{\text{C}}\text{H}_3$. В газе или жидкости эти два акта происходят одновременно. Однако в полимерах, где молекулярная подвижность ограничена, они могут быть разделены во времени, что приводит к росту энергии активации процесса и соответствующему снижению скорости по сравнению с жидкой или газовой фазой. Чем жестче структура полимера, тем более близким к sp^3 -конфигурации образуется радикал в стадии (1) и тем выше энергия активации реакции.

Т а б л и ц а 1

Константы скорости реакции отрыва атома водорода в твердых полимерах и в газовой фазе

Радикал	Полимер	$k_{100^\circ} \cdot 10^{22}$, см ³ /сек	Литера- тура
В твердом полимере			
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	Полиэтилен	10^2	[2]
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	Полипропилен	10	[2]
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	Полиэтилентерфталат	6	[2]
Макрорадикал	Полиэтилен	$4,5 \cdot 10^{-4}$	[3]
В газовой фазе			
$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + n\text{-C}_4\text{H}_{10}$		$1,6 \cdot 10^4$	[4]

Т а б л и ц а 2

Кинетические параметры реакции $\dot{\text{R}} + \text{O}_2 \rightarrow \dot{\text{R}}\text{O}_2$ в твердых полимерах

Полимер	E , ккал/моль	$k_0 \cdot 10^{15}$, см ³ /сек
Полиметилметакрилат	7,9	6,0
Поливинилацетат	3,8	6,0
Полистирол	5,9	4,6
Поливинилхлорид	6,0	4,6
Политетрафторэтилен	10,0	5,0
В газовой и жидкой фазах: для низкомолекулярных ради- калов [4]	0	$10^{-13} - 10^{-15}$

В табл. 1 сравниваются скорости реакции отрыва атома водорода в различных полимерах с аналогичными реакциями в газовой фазе.

Видно, что константа скорости отрыва атома водорода метильным радикалом в полимерах на 3—4 порядка меньше констант соответствующих газофазных реакций. Такое уменьшение скорости соответствует увеличению энергии активации на 5—6 ккал/моль.

В табл. 2 приведены значения предэкспонентов и энергий активации реакций присоединения кислорода к алкильным макрорадикалам различных полимеров с образованием радикала RO_2 [1]. Присоединение кислорода к алкильным радикалам в газовой и жидкой фазах происходит практически без энергии активации. Как видно из табл. 2, та же реакция в твердой фазе идет с энергией активации до 10 ккал/моль. В среднем увеличение энергии активации также составляет 6 ккал/моль.

Таким образом, увеличение энергии активации некоторых элементарных актов на 5—6 ккал/моль, наблюдаемое для полимеров, по-видимому, может служить для количественной оценки эффекта перегибридизации в жесткой матрице.

Явление «остановки» реакции

Вследствие особенностей физической структуры (чередование аморфных и кристаллических областей, наличие дефектов, напряжений и др.) твердый полимер является кинетически неоднородной системой. Это означает, что одна и та же химическая реакция в разных областях полимерного образца может протекать с различными скоростями, т. е. возникает «распределение» по константам скорости в разных зонах полимера. Наблюдается своеобразная «ступенчатая» кинетика многих реакций в твердых полимерах.

В качестве примера можно рассмотреть окисление алкильных макрорадикалов в полистироле (Я. С. Лебедев, Д. Я. Топтыгин). В кумоле и полистироле после облучения при 77° К стабилизируются алкильные радикалы, образовавшиеся в результате разрыва третичной С—Н-связи и прилипания атома водорода к фенильному кольцу. В интервале температур 90—120° К эти радикалы переходят в перекисные, взаимодействуя с растворенным кислородом. При этом общая концентрация радикалов не меняется. Используя устройство для дифференциального насыщения спектров ЭПР, имеющееся в радиоспектрометре ЭПР-20 ИХФ [5], удалось независимо измерить концентрации радикалов $\dot{\text{R}}$ и RO_2 в ходе реакции (рис. 1, а). На рис. 1, б приведены кинетические кривые расходования радикалов $\dot{\text{R}}$. В кумоле кинетика превращения соответствует простой реакции первого порядка (при избытке кислорода). В полистироле наблюдается характерная для твердофазных реакций ступенчатая кинетика: в изотермических условиях — кинетический эффект остановки реакции, при повышении температуры реакции начинается снова и останавливается при большей глубине превращения. Такой ход реакции можно объяснить тем, что в разных зонах полимера процесс идет с разными скоростями. При более низкой температуре наблюдается реакция в тех зонах, где она протекает с более высокой скоростью; при повышении температуры она идет и в тех областях, где ранее была затруднена.

Аналогичный характер имеет кинетика расходования тетрацена в ходе фотоокисления в твердом полистироле. На рис. 2 кривая 1 в полулогарифмических координатах является кинетической кривой расходования тетрацена. Видно, что реакция сильно затормаживается. В растворе такой эффект не наблюдается. Торможение процесса можно объяснить тем, что тетрацен расходует в тех областях, где по структурным причинам вероятность фотоокисления выше; в других областях фотоокисление не идет, и квантовый выход в ходе реакции постепенно падает. Однако, как видно

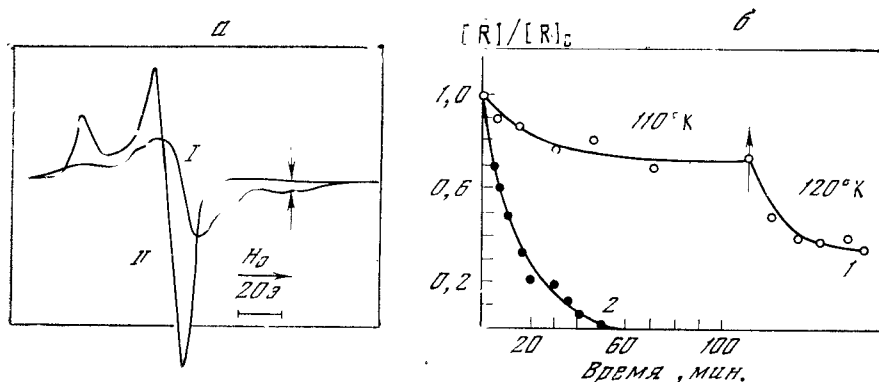


Рис. 1. Кинетика окисления алкильных макрорадикалов в полистироле
 а — спектры ЭПР макрорадикала $R^\bullet$ (I) и $RO_2^\bullet$ (II), полученных при облучении полистирола при 77° К. Спектры записаны с использованием метода дифференциального насыщения; б — кривые изменения относительной концентрации макрорадикалов $R^\bullet$ в облученном полистироле (1) и в кумоле (2). Стрелка на кривой 1 показывает момент повышения температуры

из рис. 2 (кривая 2), квазистационарный выход можно существенно увеличить и приблизить кинетику твердофазного процесса к жидкофазному, если периодически после кратковременного облучения при 20° С (1 мин.) образец прогревать в темноте при 90° С (20 мин.). При нагреве увеличивается молекулярная подвижность и, по-видимому, в известной мере восстанавливается первоначальное распределение реагентов между различными элементами структуры, что приводит к исчезновению эффекта остановки реакции в твердом полимере [6].

Влияние структуры на вероятность химического превращения иллюстрируется также рис. 3, на котором приведена кинетика расходования

Рис. 2. Кинетика расходования тетрацена в ходе его фотоокисления в твердом полистироле ($1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

1 — непрерывное освещение УФ-светом длиной волны 435 нм;
 2 — освещение с периодической термообработкой: 1 мин. — освещение, 20 мин. — прогрев при 90° С

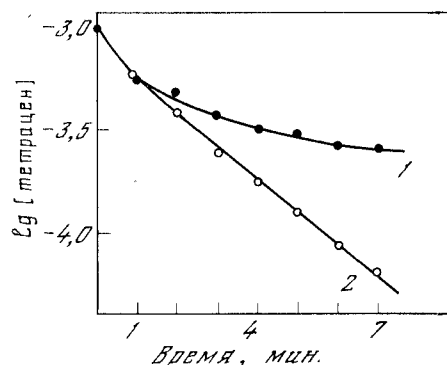
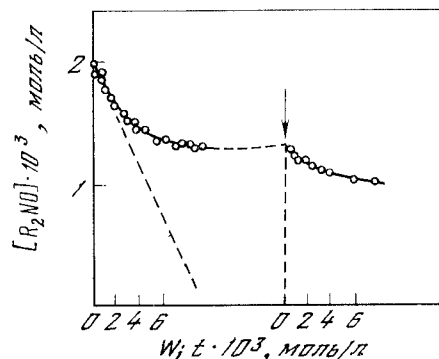
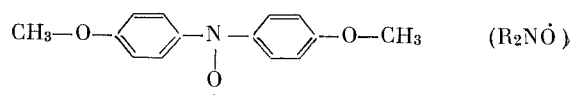


Рис. 3. Кинетика расходования азотокислородных радикалов в реакции с радикалами, образующимися из динитрила азотомасляной кислоты (АИБН), в твердом полистироле при 70° С, полученная методом ЭПР

Концентрация АИБН 0,122 моль/л, стрелкой показан момент времени, когда полимер был растворен и из раствора был приготовлен новый образец



стабильного азотокисного радикала



в твердом полистироле в реакции с активными радикалами, которые образуются при распаде инициатора — динитрила азоизомасляной кислоты. Видно, что скорость расходования $\text{R}_2\text{N}\dot{\text{O}}$ быстро падает, хотя в таких же условиях и при тех же концентрациях, но в жидкой фазе $\text{R}_2\text{N}\dot{\text{O}}$ расходуется с постоянной скоростью (на рис. 3 показано пунктиром). Реакция в твердом полистироле может возобновиться, если в момент времени, отмеченный стрелкой, опыт прекратить, образец растворить и из раствора приготовить новый. Роль растворения заключается в перераспределении реагентов, восстановлении их первоначального распределения между различными зонами полимера [7].

Таким образом, характерная особенность кинетики реакций в твердом полимере — «ступенчатая» кинетика — может служить основой для регулирования протекания этих реакций. Изменение условий (температура, вязкость) может вновь дать начало затормозившемуся процессу. В других случаях, наоборот, можно избежать протекания нежелательных реакций старения, не допуская изменения условий.

Описанные выше особенности кинетики характерны для реакций в твердых полимерах, но не для полимеров вообще. В тех случаях, когда в полимере молекулярные движения «разморожены» (в растворе, в расплаве, в присутствии пластификаторов и т. п.), кинетика химических реакций в нем не отличается от жидкофазной. В качестве примера можно привести следующие данные [8]. Методом ЭПР была изучена кинетика важной для теории ингибированного окисления реакции феноксильного радикала (гальвиноксила)

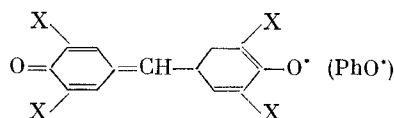
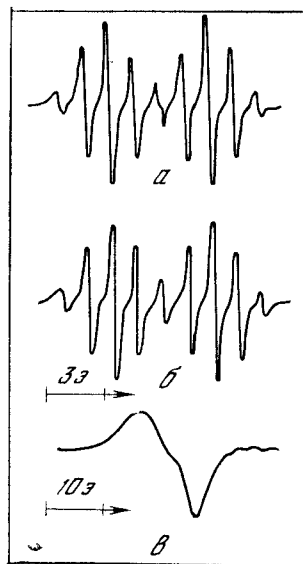
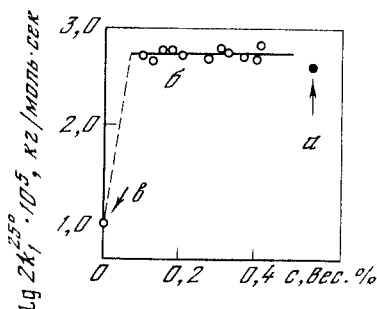
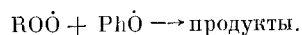
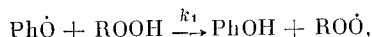


Рис. 4. Кинетика реакции гальвиноксила с гидроперекисью изотактического полипропилена в растворе (а), в присутствии хлорбензола (10%) (б), в чистом полимере (в)

Спектры ЭПР гальвиноксила: а — в растворе полипропилена; б — в твердом полипропилене с добавкой 10% хлорбензола, в — в чистом полипропилене



с гидроперекисью изотактического полипропилена в чистом полипропилене и в присутствии растворителей (хлорбензол, бензол):



Известно, что эти растворители пластифицируют полипропилен и поэтому сильно увеличивают в нем интенсивность молекулярных движений (рис. 4). В чистом полипропилене при 25° С реакция идет в 60 раз медленнее, чем в растворе, а кинетика не описывается простыми кинетическими законами — наблюдается почти полная остановка процесса при неполном расходе реагентов. В присутствии добавок хлорбензола (10%) скорость реакции резко возрастает, становится пропорциональной концентрации реагентов, а константа скорости практически не отличается от константы в растворе. Анализ формы спектров ЭПР феноксила показывает, что интенсивность молекулярных движений, которая характеризуется разрешенностью спектров ЭПР, в присутствии даже 10% хлорбензола (спектр б) не очень сильно отличается от интенсивности движений в растворе (спектр а), но резко падает в отсутствие растворителя (спектр в). Таким образом, наблюдается хорошая корреляция между скоростью реакции и интенсивностью молекулярных движений.

СТРУКТУРНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРА, ВЫЗЫВАЕМОЕ ХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ

Выше было рассмотрено влияние надмолекулярной структуры твердого полимера, подвижности его сегментов на кинетику протекания химических реакций в этом полимере. Важной особенностью твердого полимера как среды является также его способность изменять физическую структуру под действием химических реакций. Эти изменения удается наглядно проследить с помощью метода молекулярного зонда [9].

В качестве примера можно привести исследование деструкции метилвинилсилоксанового каучука. Образцы каучука нагревали на воздухе в динамическом режиме с постоянной скоростью. При определенной (предельной) температуре нагрев прекращали, образцы охлаждали до комнатной температуры. В каучук вводили стабильные азотокислые радикалы, записывали их спектры и определяли время корреляции вращения радикала-зонда $\tau \sim 1/\nu$, где ν — частота вращения. Рисунок 5 показывает, что при нагревании до 300° С величина τ уменьшается, т. е. молекулярная подвижность в полимере увеличивается. Это, по-видимому,

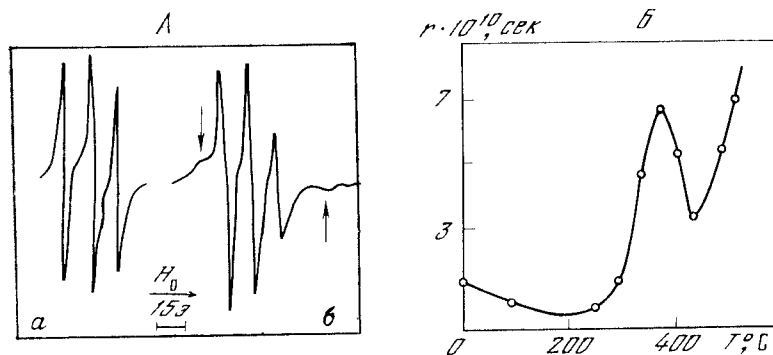


Рис. 5. Время корреляции вращения стабильного азотокислого радикала

А — спектры ЭПР радикала-зонда, введенного в метилсилоксановый каучук после разогрева до 300° С (а) и 350° С (б). Спектры записаны при 25° С; В — зависимость времени корреляции радикала от предельной температуры окисления метилвинилсилоксанового каучука

связано с пластифицирующим действием низкомолекулярных продуктов, образующихся при деструкции. В интервале 300—430° С время корреляции проходит через максимум. Это обусловлено, вероятно, структурированием каучука, сопровождающимся уменьшением сегментной подвижности полимера (300—350° С), и в дальнейшем разрушением образовавшейся сетки (350—430° С). На более глубоких стадиях окисления ($T \simeq 450^\circ \text{C}$) наблюдается резкое возрастание времени корреляции радикала-зонда, что можно объяснить образованием жесткой кремнеземной структуры.

Метод молекулярного зонда также дает сведения о наличии неоднородности структуры полимера. Так, в образцах, состаренных при 350—430° С, спектр ЭПР зонда является сложным (см. рис. 5), в нем присутствуют линии как от «быстровращающихся» радикалов, так и от радикалов, вращение которых значительно заторможено. Этот факт указывает на образование в процессе деструкции структурно микрон неоднородной сетки и означает, что процесс деструкции протекает по образцу неравномерно.

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СТАБИЛИЗАТОРОВ-АНТИОКСИДАНТОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ И В ТВЕРДОМ ПОЛИМЕРЕ

Изучение механизмов действия и создание принципов подбора эффективных стабилизаторов является по-прежнему одной из основных проблем в области исследования деструкции полимеров.

Большая часть реакций, обуславливающих процесс старения, протекает по радикальному механизму. Поэтому дальнейшее накопление данных

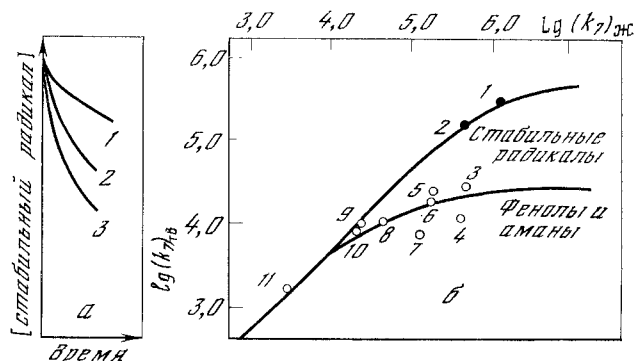


Рис. 6. Метод определения эффективности антиоксидантов

a — сущность метода: 1 — активный антиоксидант, 2 — малоактивный антиоксидант, 3 — без антиоксиданта; *б* — сопоставление антирадикальной активности в жидкой и твердой фазах: 1 — диазилазотокисный радикал, 2 — иминоксильный радикал, 3 — 2246, 4 — α -нафтол, 5 — SnN-6, 6 — CaO, 7 — неозон D, 8 — ирганокс 1010, 9 — ионол, 10 — МБ-1, 11 — фенол. На оси абсцисс — логарифмы константы скорости взаимодействия антиоксиданта со стабильным радикалом в жидкой фазе; на оси ординат — то же, в твердом полистироле

об эффективности ингибиторов радикальных реакций как стабилизаторов представляется весьма существенным.

Недавно был предложен новый метод измерения активности антиоксидантов в твердом полимере [10], в котором их антирадикальная активность в ходе инициированного окисления полимера оценивается по константе скорости их взаимодействия (k_7) со стабильным азотокисным радикалом, предварительно введенным в полимер. Константа k_7 определяется по кинетическим кривым расходования стабильного радикала, регистрируемого методом ЭПР. На рис. 6, *a* поясняется принцип измерений; видно,

что чем активнее антиоксидант, тем меньше скорость расхождения азот-окисного радикала.

На рис. 6, б значения константы k_7 в полимере даны в логарифмическом масштабе по оси ординат. На оси абсцисс дана антирадикальная активность тех же антиоксидантов, измеренная в жидкой фазе. Из сопоставления видно, что антирадикальная активность антиоксидантов данного класса в твердой фазе примерно одинакова и не превышает некоторого предела. Предел k_7 для фенолов и аминов оказался равным в твердом полистироле $\sim 3 \cdot 10^4$ л/моль·сек. При этом эффективность исследованных антиоксидантов в жидкой фазе различается более чем на 2 порядка.

В жидкой фазе эффективность антиоксидантов определяется прежде всего их химической реакционной способностью. В твердом же полимере, очевидно, на первый план выступают другие факторы — жесткость среды, растворимость в ней антиоксидантов, совместимость их с полимером и т. п. Так, на эффективность антиоксиданта может заметно влиять характер его распределения в окисляющемся полимере, зависящий от надмолекулярной структуры последнего. Локальные концентрации ингибиторов оказываются более высокими на границах раздела сферолитов и в дефектных областях сферолитов [11]. Следствием этого являются различные значения критической концентрации одного и того же антиоксиданта в образцах с разной надмолекулярной структурой. Оказалось, что в полипропилене мелкосферолитной структуры при 100°С критическая концентрация известного антиоксиданта «метилокс» в 3,5 раза выше, чем в крупносферолитной.

Таким образом, некоторое ограничение растворимости антиоксиданта в полимере, приводящее к повышению его локальных концентраций в дефектных областях, обуславливает повышение его эффективности.

ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СТАБИЛИЗАТОРОВ И ИХ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

В последние годы для предварительного отбора стабилизаторов делались попытки использовать корреляцию между их эффективностью и различными характеристиками, например окислительно-восстановительным потенциалом, величиной батохромного сдвига в УФ-спектре, значением жидкофазной константы ингибирования, совместимостью с полимером, влиянием стабилизатора на скорость полимеризации стирола и т. п.

Одним из важных аспектов подбора стабилизаторов полимеров является также установление связей между их структурой и эффективностью. Недавно было показано, что антиокислительная активность би- или полифункциональных фенолов, аминов и стабильных радикалов во многом определяется взаимным расположением функциональных групп [12]. Наиболее эффективными оказались соединения, в которых группы, ответственные за ингибирование, расположены на близком расстоянии. В классе фенолов это молекулы, содержащие гидроксильные группы, настолько близкие друг к другу, что между ними образуется внутримолекулярная водородная связь. Поэтому появление соответствующей полосы в ИК-спектре раствора фенола, расположенной вблизи 3450 см^{-1} , можно принять за критерий эффективности. В полном соответствии с этим критерием из фенолов, структурные формулы которых приведены на рис. 7, эффективными в случае окисления полипропилена оказались лишь соединения, имеющие сближенные гидроксильные группы и соответствующую полосу поглощения около 3450 см^{-1} .

В классе стабильных иминоксильных радикалов антиоксиданты со сближенными группами также оказались более активными [13]. Для определения расстояния между функциональными группами в этом случае удобен метод ЭПР. В качестве примера можно привести данные по

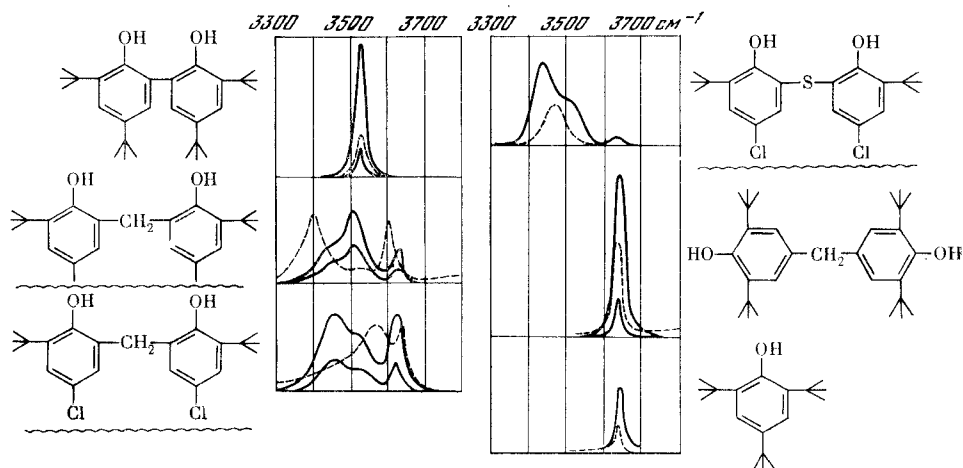
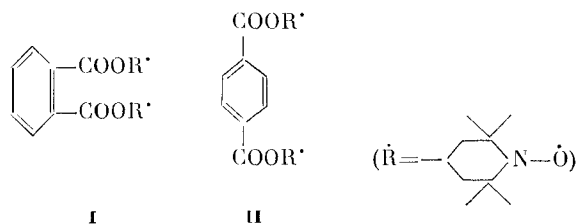


Рис. 7. Структурные формулы антиоксидантов — бифенолов — и их ИК-спектры в растворе

Формулы эффективных антиоксидантов подчеркнуты

спектрам ЭПР и эффективности парамагнитных эфиров *o*-фталевой (I) и терефталевой (II) кислот (рис. 8):



В бирадикале I, в отличие от бирадикала II, иминоксильные центры пространственно сближены, что проявляется в спектрах ЭПР. Спектр ЭПР соединения I представляет собой квинтиплет, обусловленный внутримолекулярным спин-спиновым обменом, возникающим при условии, что расстояние между NO-группами не превышает 12 Å. Соединению II соответствует триплетный спектр; расстояние между двумя NO-группами в нем составляет ~18 Å.

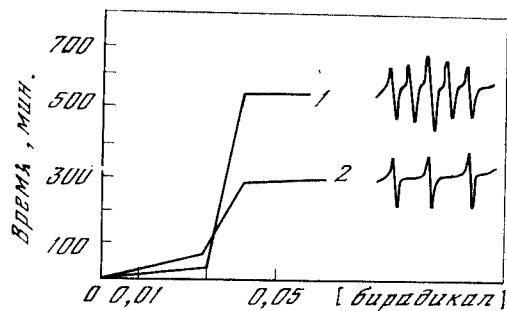
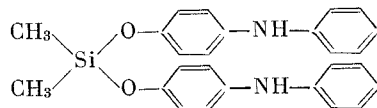


Рис. 8. Спектры ЭПР эфиров *o*- и терефталевой кислот (1 и 2) и зависимости периодов индукции термоокисления полипропилена от их концентрации

Температура 200° С, давление O₂ 200 мм. рт. ст.

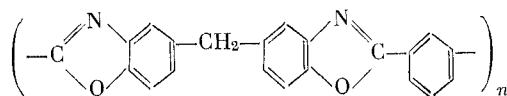
На рис. 8 показаны зависимости периодов индукции термоокисления полипропилена от концентрации антиоксиданта. Из рисунка видно, что парамагнитный *o*-фталат, у которого NO-группы сближены, более эффективен, чем терефталат.

Используя бирадикалы в качестве моделей антиоксидантов с пространственно-сближенными функциональными группами, удалось синтезировать ряд эффективных стабилизаторов. Так, например, высокоэффективным оказался кремнийорганический антиоксидант С-1 [13]:



ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКОГО ПОЛИМЕРА — ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛА

Многие термостойкие полимеры имеют молекулы, построенные из чередующихся ароматических (или гетероциклических) и небольших алифатических фрагментов, «мостиковых» групп типа $-\text{CH}_2-$ или $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$. При изучении высокотемпературного окисления одного из таких полимеров, полибензоксазола, строения



было показано [14], что окисление алифатических групп протекает со значительно большей скоростью, чем окисление гетероциклических фраг-

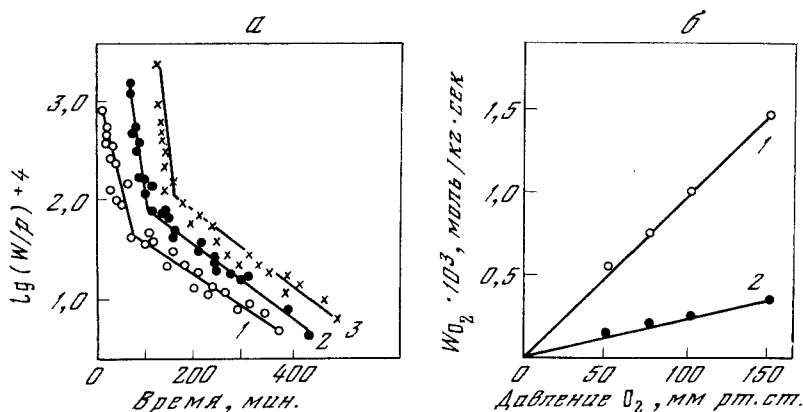


Рис. 9. Кинетика окисления полибензоксазола

а — зависимость логарифма скорости поглощения кислорода, отнесенной к давлению, от времени при окислении полибензоксазола при: 1 — 300°, 2 — 320° и 3 — 350° С; б — зависимость скорости поглощения кислорода от давления кислорода при окислении: 1 — полибензоксазола при 350° С, 2 — его окисленного производного при 400° С

ментов, причем в результате окисления происходит превращение группы $-\text{CH}_2-$ в $-\text{CO}-$ без заметной деструкции полимера. В соответствии с этим зависимость логарифма скорости поглощения кислорода, отнесенной к давлению, от времени окисления изображается прямой линией (рис. 9, а). Очевидно, из-за большей величины константы скорости первого процесса на начальных стадиях протекает в основном окисление групп $-\text{CH}_2-$. Затем, после их выгорания, скорость процессов определяется окислением гетероциклических фрагментов. Следует отметить, что после израсходования групп $-\text{CH}_2-$ реакция, по-видимому, протекает уже в другом полимере, в котором гетероциклические фрагменты соединены мостиком $-\text{CO}-$. Таким образом, изменение скорости определяется также изменением природы полимера.

Из рис. 9, б видно, что скорость окисления полибензоксазола и его окисленного продукта пропорциональна давлению кислорода. Аналогично, по первому порядку относительно кислорода, протекает окисление и других термостойких полимеров при температурах выше 300° С. Таким образом, одним из путей снижения скорости окисления таких полимеров является замена воздуха инертным газом при их обработке.

ОБ ОДНОМ ПРИНЦИПЕ СТАБИЛИЗАЦИИ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

Стабилизация термостойких полимеров — одна из актуальных задач для многих практических областей. Применение обычных ингибиторов в этом случае неэффективно, поскольку все известные и широко применяемые типы ингибиторов являются сравнительно легко летучими или разлагаются при высоких температурах и не только не выполняют функции стабилизаторов, но наоборот, инициируют термоокислительную деструкцию.

Один из принципов стабилизации заключается в предотвращении процесса термоокислительной деструкции и сведении его фактически к процессу термической деструкции, протекающей значительно медленнее. В работах, выполненных недавно в Институте химической физики АН

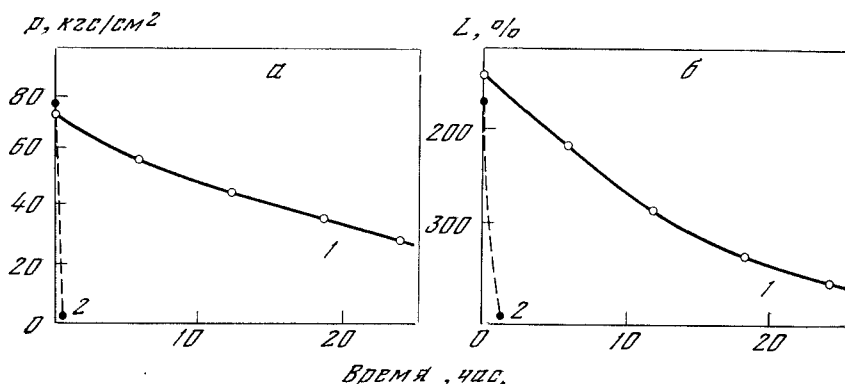


Рис. 10. Стабилизация термостойких резин на основе каучука

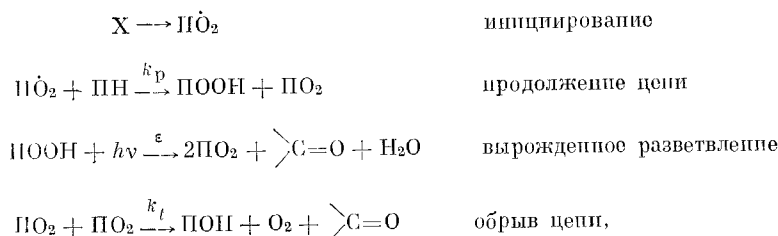
а — изменение прочности; б — изменение относительного удлинения резин во времени: 1 — стабилизатор, разработанный в ИХФ АН СССР; 2 — Fe₂O₃

СССР [15], для подавления окислительных превращений были предложены стабилизаторы с повышенной активностью по отношению к кислороду при высоких температурах. Такой стабилизатор должен «перехватывать» кислород, не «допуская» его к полимерным молекулам. Для того чтобы эффективно защитить полимер, нужно чтобы выполнялось условие $W_{M+O_2} \gg W_{RH+O_2}$, где М — стабилизатор. При 250—350° С этого можно добиться при $k_{M+O_2} \geq 10^6$ л/моль·сек. В качестве стабилизаторов, реагирующих с кислородом, с константой скорости, близкой к диффузионной, могут найти применение «атомизированные» металлы, либо металлы, имеющие развитую неокисленную поверхность.

Использование таких стабилизаторов позволяет в десятки раз увеличить время «жизни» термостойких каучуков. На рис. 10 в качестве примера приведены данные по изменению прочности и относительного удлинения резин на основе каучука при старении на воздухе. Видно, что стабилизированная металлом резина сохраняет свои свойства при 350° С в течение более чем 20 час., тогда как образец, стабилизированный лучшим из известных до сего времени стабилизаторов (Fe₂O₃) «живет» менее часа.

МОДЕЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ ФОТООКИСЛЕНИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Фотоокисление полимеров представляет собой сложную совокупность физических и химических процессов, протекающих в полимере под действием света. Анализ всех возможных элементарных реакций фотоокисления пропилена, проведенный Шляпихиным [16], показал, что этот процесс представляет собой цепную реакцию с вырожденным фоторазветвлением на гидроперекиси и с квадратичным обрывом цепи. Предполагаемая кинетическая схема может быть записана следующим образом:



где X — примеси к полимеру; П — полимерный алкильный макрорадикал; ϵ — квантовый выход фотохимической реакции, k_p и k_t — константы скорости реакций продолжения и обрыва цепей.

Рис. 11. Кинетика накопления карбонильных соединений в ходе фотоокисления пленок полипропилена при освещении светом люминесцентной лампы длиной волны >280 нм (кривые 1 и 1'), >295 нм (кривые 2 и 2'), >305 нм (кривые 3 и 3')

Кривые 1, 2, 3 получены экспериментально, кривые 1', 2', 3' рассчитаны на основании предложенной кинетической схемы

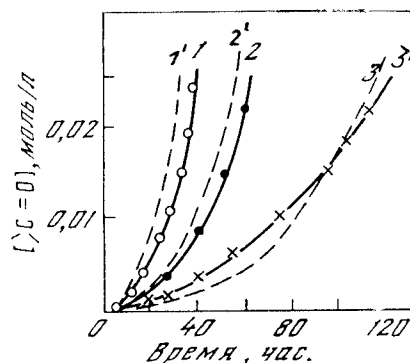


Схема приводит к следующему выражению для концентрации карбонильных соединений, образующихся в ходе фотоокисления;

$$[\text{>C=O}] = [\text{ПООН}]_{\infty} [4\alpha t - 2(3 - e^{-\alpha t})(1 - e^{-\alpha t})],$$

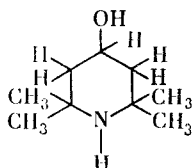
$$\text{где } \alpha = \frac{1}{4} \int_{\lambda} I \epsilon d\lambda; [\text{ПООН}]_{\infty} = \frac{k_p^2 [\text{ПН}]^2}{\alpha k_t}.$$

Значение квантового выхода фотохимического элементарного акта известно из эксперимента. Значение $k_p/\sqrt{k_t}$ можно найти в работах по темповому окислению полипропилена. Исходя из этих данных рассчитано абсолютное значение скорости фотоокисления твердого полипропилена.

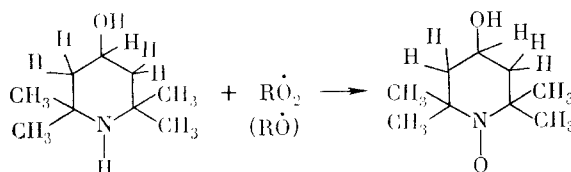
На рис. 11 данные расчета кинетики накопления карбонильных соединений (пунктирные кривые) сопоставлены с экспериментальными. Совпадение, как видно, достаточно хорошее, что подтверждает надежность предложенной схемы. Совпадение открывает возможность использования полипропилена как модельного полимера в исследованиях механизма действия светостабилизаторов и в работах по проблеме корреляции натуральных и ускоренных испытаний.

«ЛАСТАР» — ЭФФЕКТИВНЫЙ СВЕТОСТАБИЛИЗАТОР

Недавно разработан новый класс светостабилизаторов полимеров на основе пространственно-затрудненных пиперидинов — «ластары». Простейшим представителем этого класса является 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин (ластар А) [17]:



Предполагается, что механизм действия новых светостабилизаторов пиперидинового класса связан с их способностью превращаться в процессе фотоокисления в иминоксильные радикалы, которые, как известно, обладают высокими светозащитными свойствами:



В табл. 3 показана эффективность композиции на основе ластара А в сравнении с композициями на основе известных светостабилизаторов тинувина-327 (класс бензотриазолов), продукта конденсации 3-метил-6-*tert* бутилфенола с пропионовым альдегидом (топанол КА) и 2-окси-4-этоксibenзофенона и дилаурилдипропионата (ДЛТП). Из таблицы видно, что ластар А в 3 раза эффективнее тинувина-327.

Т а б л и ц а 3

Эффективность композиций на основе ластара в сравнении с композициями на основе известных светостабилизаторов

Стабилизирующая композиция	Добавка, %	Показатели	Образцы до старения	Образцы после старения в ксенотесте				Полное разрушение, сутки
				5 суток	10 суток	15 суток	20 суток	
Топанол КА	0,25	σ_t	354	374	358	334	327	30,6
ДЛТП	0,25	σ_p	284	286	380	271	275	
Тинувин-327	0,5	ϵ , %	560	570	550	490	510	
Топанол КА	0,25	σ_t	336	354	358	358	—	21
ДЛТП	0,25	σ_p	300	279	273	260	—	
2-Окси-4-октабензофенон	0,5	ϵ , %	480	420	417	400	—	
Топанол КА	0,25	σ_t	316	310	301	322	317	—
Ластар А	0,5	ϵ , %	620	600	555	523	510	

П р и м е ч а н и е. σ_t — предел прочности при текучести; σ_p — предел прочности при разрыве; ϵ — относительное удлинение.

ПОЛИМЕРЫ В ХИМИЧЕСКИ АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

Один из интересных в практическом отношении видов старения полимеров — деструкция под влиянием химически активных сред. В силу особенностей условий диффузии и протекания реакций в полимерной матрице при исследовании хемотройкости полимеров одним из узловых вопросов является выяснение состояния агрессивной среды в твердом полимере. Знание степени диссоциации и гидратации электролита в полимере необходимо для строгих кинетических расчетов реакций, происходящих в полимере, а также для прогнозирования защитных свойств полимерных покрытий.

Агрессивные среды — многокомпонентные системы, каждый из компонентов может диффундировать в полимер с различной скоростью. Заиковым

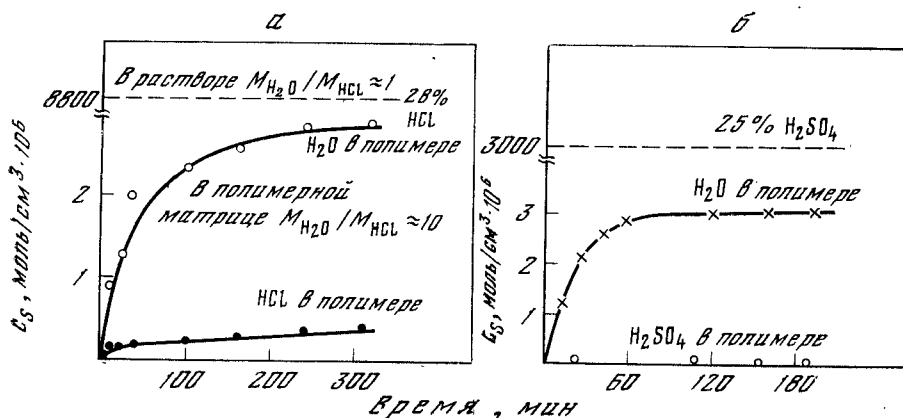


Рис. 12. Сорбция растворов кислот в пленках полимеров

а — 28%-ная HCl в пленках этилцеллюлозы толщиной 180 мк при 35° С; б — 25%-ная H₂SO₄ в пленках полиэтилентерефталата толщиной 200 мк при 80° С

На оси ординат — количество сорбируемого вещества (c_s)

Пунктирной линией показано содержание кислот в исходных водных растворах

[18] были исследованы закономерности сорбции растворов соляной и серной кислот пленками различных полимеров. Оказалось (см. рис. 12), что при сорбции 28%-ной HCl в пленки этилцеллюлозы соотношение между концентрациями воды и кислоты в полимерной матрице на порядок выше, чем в водном растворе, находящемся в контакте с полимером. Вода и кислота, поступающие в пленку, движутся одним потоком, т. е. система может быть описана одним коэффициентом диффузии. Однако сорбция кислоты оказывается более интенсивной. При сорбции в пленки полиэтилентерефталата водных растворов серной кислоты вода движется гораздо быстрее, чем электролит (различие в коэффициентах диффузии на 5 порядков). Таким образом, в этом случае, практически вне зависимости от концентрации кислоты через пленку проходит длительное время только вода (Г. Е. Заиков). Этот результат указывает на возможность применения такого рода пленок для разделения компонентов смесей.

Коэффициент диффузии в твердых полимерах зависит также от степени диссоциации кислот в силу разной подвижности различных ионов и недиссоциированных молекул.

Знание закономерностей диффузии и сорбции агрессивных сред в полимеры позволяет подойти на количественном уровне к выяснению механизма деструкции твердого полимера в этих средах [18].

Таким образом, для области старения и стабилизации полимеров становится все более и более характерным изучение не только феноменологии этих явлений, но и их детального химического механизма.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. С. Пудов, Л. Л. Ясина, А. Л. Бучаченко. Кинетика и катализ. 15, 1110 (1974).
2. О. А. Запорожская. Кандидатская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1971.
3. D. S. Waterman, M. Dole. J. Phys. Chem., 74, 1913 (1970).
4. В. Н. Кондратьев. Константы скорости газозфазных реакций. М., «Наука», 1970.
5. О. Я. Гринберг. Кандидатская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1972.
6. В. М. Анисимов, О. Н. Карпущин. Изв. АН СССР, серия хим., 1973, 1914.
7. О. Н. Карпущин, Т. В. Похолок. Высокомол. соед., А15, 2210 (1973).
8. В. А. Рогинский, В. Б. Миллер. ДАН СССР, 213, 642 (1973).
9. А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, А. М. Вассерман. В сб. «Успехи химии и физики полимеров». М., «Химия», 1973, стр. 30.
10. Т. В. Похолок. Кандидатская диссертация. М., 1973.
11. Н. Я. Рапопорт, Ю. А. Шляпников, Б. А. Громов, В. З. Дубинский. Высокомол. соед., А14, 1540 (1972).
12. Н. М. Ливанова, Н. С. Василейская, Д. В. Муслин, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников. Изв. АН СССР, серия хим., 1972, 1074.
13. Э. Г. Розанцев. Свободные имино-кисильные радикалы. М., «Химия», 1970, стр. 130.
14. И. А. Серенкова, Г. М. Цейтлин, В. П. Кулагин, Ю. А. Шляпников, В. В. Коршак. Высокомол. соед., в печати.
15. Г. П. Гладышев. Пути стабилизации термостойких полимеров. Препринт. М., ИХФ АН СССР, 1972.
16. О. Н. Карпущин, Е. М. Слободяная. Успехи химии, 42, 391 (1973).
17. В. Я. Шляпникоз, Е. В. Быстрицкая, А. Б. Шапиро, Э. Г. Розанцев. Изв. АН СССР, серия хим., 1973, 1915.
18. Г. Е. Заиков, Ю. В. Моисеев. Пласт. массы, № 11, 43 (1972).

С. Р. Рафиков

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ (ПКП)

Методы поликонденсации являются весьма универсальными и позволяют получать полимеры самого различного строения, а следовательно — с богатым спектром свойств. Поэтому реакция поликонденсации нашла широкое применение в лабораторной и промышленной практике для синтеза сотен и тысяч видов высокомолекулярных веществ разного назначения. Среди них такие распространенные классы полимеров, как полиэфирь, полиамиды, полиимиды, полисилоксаны, фенолальдегидные и карбамидные смолы, полигетероарилены, тиоколы, пирроны и т. д.

Необходимо отметить, что за последнее десятилетие поликонденсация особенно широко используется для синтеза полимеров, отличающихся высокой тепло- и термостойкостью. Большинство известных в настоящее время термостойких полимеров получены методами поликонденсации. Поэтому вполне естественно, что химики, физики и техники проявляют неизменный интерес к исследованию термических превращений этих полимеров как с целью установления зависимости термостойкости от строения, так и для выяснения возможностей стабилизации их против термического и термоокислительного старения.

Широко известны работы К. А. Андриапова, Н. М. Эмануэля, Котона, В. В. Коршака, А. А. Берлина, Штраусса и Уолла, Брука, Скала, Нашизаки и Фукоми, А. Н. Праведникова, Б. М. Коварской, А. С. Кузьминского, Е. П. Краснова, Л. Б. Соколова и многих других по изучению механизма термического и термоокислительного старения ПКП.

В результате проведенных исследований были выявлены зависимости термических свойств полимеров от их строения и намечены пути плано-

мерного синтеза термостойких высокомолекулярных соединений. Найдены также подходы к стабилизации ПКП разных типов и вообще термостойких полимеров, позволяющие повысить их температуру разложения, значительно удлинить срок службы изделий и упростить процессы переработки. Однако в связи с непрерывным ростом требований к повышению термостойкости полимеров перед исследователями стоят задачи дальнейшего развития работ в этой области.

При этом особенности строения поликонденсационных полимеров, содержащих гетероатомы в основной цепи (линейных, циклолинейных и даже трехмерных), делают целесообразным рассмотрение вопросов их термического и термоокислительного превращения особо от вопросов термостарения полимеров, получаемых другими методами. Хотя, безусловно, имеются и такие вопросы, которые являются общими для высокомолекулярных соединений всех видов.

В большинстве своем практически важные ПКП — жесткоцепные соединения с высокой энергией межмолекулярного взаимодействия. Поэтому их температуры плавления близки к температурам начала разложения, а температуры стеклования жесткоцепных ПКП обычно только на 20—30% ниже их температур разложения. По этой причине термические и термоокислительные превращения этих полимеров протекают в диффузионной области, что накладывает свой отпечаток на скорость и направление реакций разложения и структурирования. При этом ниже температуры стеклования диффузионное затруднение испытывают все элементарные реакции, поскольку выход продуктов первичного разложения или обмена из клетки может происходить в основном за счет взаимодействия со стенкой. При температурах выше температур стеклования и плавления полимер находится в высокоэластичном или вязкотекучем состоянии, и диффузионное затруднение испытывают макрорадикалы или иные фрагменты макромолекул с активными группами. Низкомолекулярные продукты деструкции, а также кислород и молекулы воды в этих условиях диффузионных затруднений не испытывают и могут взаимодействовать как между собой, так и с любым участком макромолекулы, ускоряя таким образом как первичные, так и вторичные реакции.

Наличие гетероатомов в макромолекуле, а часто и реакционноспособных групп, обуславливает легкость протекания межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий по самым различным механизмам (гетероциклическим, гомолитическим, молекулярным).

Разрыв макромолекулы поликонденсационных полимеров происходит, как правило, по наиболее слабой связи или наиболее реакционноспособным участкам цепи, а среди однотипных связей или реакционноспособных групп — по закону случая. Дальнейшие химические превращения в системе зависят от особенностей строения, диффузионных и кинетических факторов и прежде всего от скоростей и энергий активации конкурирующих и последовательных сопряженных реакций, а также от условий термического воздействия (толщины и величины образца, скорости нагревания, скорости удаления летучих продуктов, давления кислорода или других газов и т. д.).

Сложность механизма термических превращений ПКП затрудняет сравнительную оценку термостойкости полимеров различных классов и вскрытие химизма процесса термостарения, а следовательно и разработку рациональных методов их стабилизации.

Такие критерии оценки термостойкости, как кинетика выделения летучих, температура начала разложения, индукционный период, период полураспада, снижение вязкости растворов, потеря прочности, нулевая прочность, относительный состав летучих и т. п., взятые в отдельности, не дают исчерпывающей информации о механизме термического старения.

К сожалению, большинство литературных сведений об относительной термостойкости полимеров или о механизме их термических превращений

базируется на исследовании одного-двух показателей, а не на комплексном всестороннем изучении всех качественных и количественных изменений, происходящих в полимере с одновременным исследованием скорости выделения летучих и их качественного и количественного состава.

Выяснение кинетических закономерностей в такой сложной системе также затруднено, поскольку обычные критерии оценки скорости реакции здесь можно рассматривать лишь как условные, «эффективные» величины, являющиеся суммарным эффектом многих последовательных и параллельных процессов. Кроме того, надо иметь в виду, что процесс усложняется диффузионными факторами и не всегда корректно применение кинетических уравнений, выведенных для индивидуальных соединений, реагирующих в жидком или газообразном состоянии.

В данном сообщении будут рассмотрены особенности термического (и термоокислительного) поведения основных классов термостойких ПКП, о механизме разложения которых можно судить на основании данных, полученных с применением комплекса современных методов исследования.

ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ПОЛИЭФИРЫ

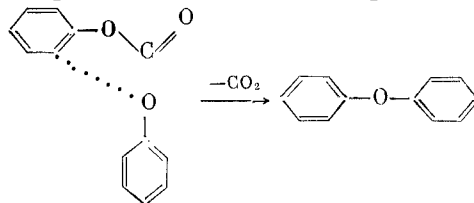
При разложении сложных гетероцепных полиэфиров образуется в зависимости от строения и условий деструкции более 20 различных соединений [1]. Одновременно идут процессы структурирования с образованием высокомолекулярного остатка сложного строения, вплоть до высококарбонизованных продуктов.

Как правило, распад начинается с концевых групп и с наиболее слабой сложноэфирной связи (за счет гидролиза или гомолитического расщепления). Тем не менее, на скорость и направление дальнейших химических превращений существенное влияние оказывает также строение структурной единицы. Так, например, полиэфиры алифатического ряда менее термостойки, в особенности в условиях термоокисления. Полиэфиры, содержащие в структурной единице ароматические и гетероциклические фрагменты с высокой энергией сопряжения, более термостойки, поскольку с увеличением сопряжения возрастает стойкость к окислению и термическому распаду [2].

Процессы деструкции полиэфиров алифатического ряда, имеющих сравнительно низкую практическую ценность, изучены слабо. Можно упомянуть довольно старые работы Штаудингера [3], указывающие на механизм выделения двуокиси углерода и разветвления цепей за счет взаимодействия концевых карбоксильных групп с водородом в α -положении к карбоксильной группе. Более детально изучено гидролитическое разложение полиэфиров [4] и реакция межцепного обмена, приводящая к уменьшению полидисперсности алифатических полиэфиров [5].

Наиболее подробно изучены гетероцепные полиэфиры, содержащие ароматические кольца — поликарбонаты [6, 7], полиэтилентерефталат [8—11] и полиарилаты [12—14], имеющие важное практическое значение для промышленности синтетического волокна и пластмасс.

Было показано, что поликарбонаты распадаются с заметной скоростью выше 400°C с выделением окислов углерода, метана, воды, водорода и других продуктов. При этом выделение двуокиси углерода может идти и без разрыва цепи за счет образования простой эфирной связи, как это имеет место при нагревании низкомолекулярных карбонатов [15, 16]:



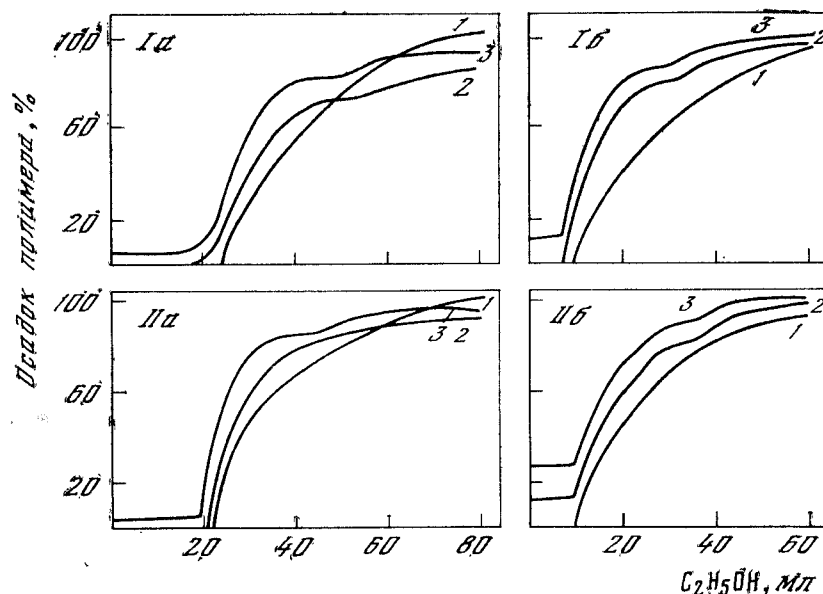


Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования полиарилатов, подверженных термическому (I) и термоокислительному (II) старению

a — полиарилат Ф-2; *б* — полиарилат Д-9
1 — исходный полимер; 2 — 275° С; 3 — 300° С

Полиэтилентерефталат разлагается при сравнительно низких температурах ($\sim 300^\circ \text{C}$) с выделением большого числа продуктов, в том числе ацетальдегида, винилбензоата, окислов углерода, воды, димера и тримера, с одновременным образованием карбонизованного остатка [12].

Полиарилаты являются наиболее термостойкими и сохраняют свои механические свойства до 300°C и выше. Однако и здесь, уже при $275\text{--}300^\circ \text{C}$, начинаются малозаметные химические превращения, приводящие к раздвоению кривой МВР, что можно видеть из данных турбидиметрического титрования (рис. 1), хотя выделение летучих еще не наблюдается [12].

Как видно из рис. 1, в присутствии кислорода структурирование идет значительно быстрее, несмотря на то, что термоокисление сопровождается образованием воды, спиртов и кислот, ускоряющих гетеролитический распад.

Интересно отметить, что при термических превращениях полиарилатов наблюдаются те же закономерности возникновения сшитых структур, которые характерны при радиационно-химических превращениях полимеров вообще.

Согласно Чарльзби [17], радиационное сшивание и распад можно характеризовать уравнением

$$S + \sqrt{S} = (p_0/q_0) + (1/q_0)ur,$$

где S — растворимая фракция; p_0 — вероятность разрыва; q_0 — вероятность сшивания; r — доза облучения; u — коэффициент полимеризации.

Оказалось, что [при изотермической деструкции полиарилатов пропорционально продолжительности нагревания τ количество растворимой фракции стремится к пределу:

$$S_{\infty} = (p_0/q_0) + 1/2 \{1 - [1 + 4(p_0/q_0)]^{1/2}\}.$$

На рис. 2 приведены кривые роста гелевой фракции для полиарилата на основе терефталевой кислоты и фенолфталеина (Ф-2) и 9,9-бис-(4-оксифенил)-флуорена (Д-9) [18].

Термические превращения полиарилатов сопровождаются образованием твердых, жидких и газообразных продуктов, а также карбонизацией полимерного остатка (рис. 3) с постепенным нарастанием концентрации парамагнитных частиц (до 10^{19} — 10^{26} спин на 1 г вещества) [19—22].

Среди газообразных продуктов преобладает двуокись углерода, которая при более высоких температурах действует и как окислитель карбонизованного остатка с образованием окиси углерода.

Низкомолекулярные фракции терморазложения полиарилатов Ф-1, Ф-2, Д-9 содержат дифенил, трифенилметан, бензойную кислоту, фенолы,

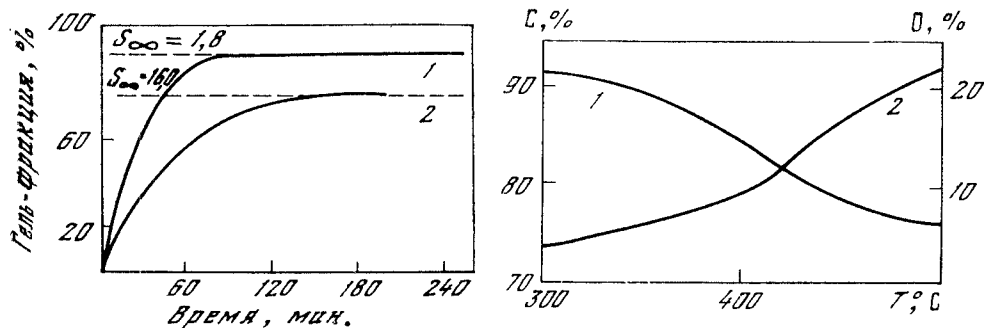


Рис. 2. Зависимость количества спитых фракций от времени при нагревании полиарилатов Ф-2 (1) и Д-9 (2) в вакууме при 350° С

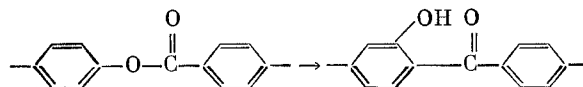
Рис. 3. Изменение состава остатка после термодеструкции полиарилата Ф-2

1 — содержание углерода; 2 — содержание кислорода

фенолфталеин, флуорен и др. На основании экспериментальных данных гомолитический распад полиарилатов с выделением всех обнаруженных продуктов можно представить в виде последовательных сопряженных реакций образования и распада радикалов, схема которых приведена в обзоре [12].

Наличие воды в исходном полимере или ее образование в процессе нагревания за счет реакций окисления и дегидратации, естественно, несколько усложняет картину.

Образование фенолов объясняется происходящей при нагревании полиарилатов перегруппировкой Фриса, ведущей к частичной самостабилизации полимера [23], что видно из данных рис. 4:



В отличие от полиарилатов обычного строения карборансодержащие полиарилаты начинают частично разлагаться при более низких температурах с выделением водорода, что мало сказывается на потере веса и

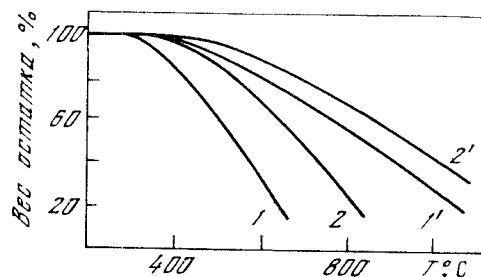


Рис. 4. Зависимость выхода летучих от температуры при нагревании полиарилатов 1 и 2 и тех же полиарилатов после перегруппировки Фриса (1', 2')

на механических свойствах. Выделение окислов углерода, наоборот, подавляется [24]. Причиной такого явления служит легкость взаимодействия карборанового ядра с нуклеофильными агентами (прежде всего с водой) с выделением двух атомов водорода и образованием аниона дикарбаундекабората [25]. Выделяющийся водород *in statu nascendi* обрывает цепной распад, инициируемый разрывом слабых связей. Таким образом, введение оптимального количества карборановых фрагментов в макромолекулу замедляет общий распад полиарилатов.

Стабилизирующая роль карборанового цикла особенно ярко проявляется при термоокислении [26] вследствие распада дикарбаундекабората с образованием производных борной кислоты, которые, как известно, являются ингибиторами окисления.

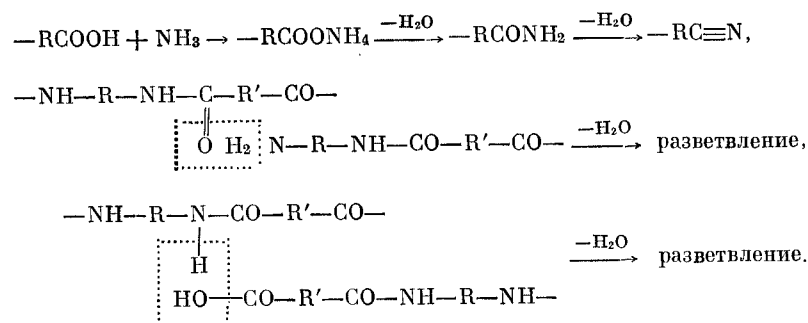
ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ПОЛИАМИДЫ

Из всех ПКП гетероцепные полиамиды явились, пожалуй, объектом наиболее подробного исследования, поскольку они приобрели широкое практическое применение в различных областях техники и быта.

По вопросам термостарения полиамидов имеется большое число обзорных работ [1, 27, 28], поэтому здесь приведены лишь основные особенности термического поведения полиамидов.

При сравнительно низких температурах для полиамидов характерны реакции межцепного обмена и структурирования [29, 30] и частичный гидролиз амидных связей за счет остатков воды. Сырой полиамид разлагается с более низкой энергией активации (24 ккал/моль), чем тщательно высушенный [31].

При повышенных температурах начинается сложный процесс деструкции и структурирования, включающий распад по гомолитическому и гетеролитическому (гидролиз) механизму с дальнейшей дегидратацией, приводящей, с одной стороны, к образованию нитрилов, с другой — к разветвлению макромолекул:

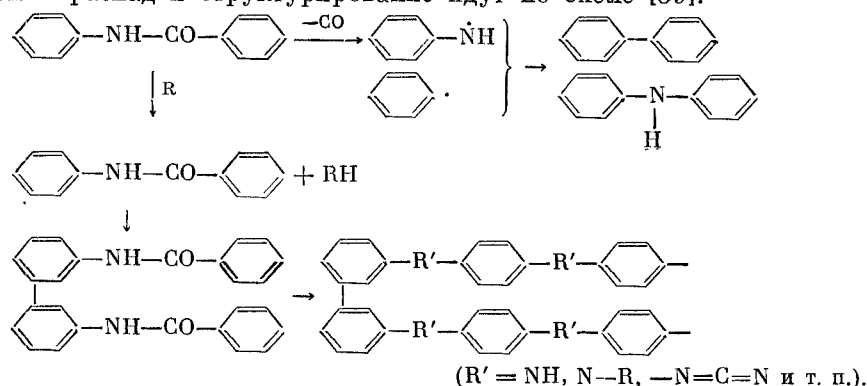


Выделяющаяся в результате приведенных и других реакций вода, в свою очередь, ускоряет процесс гидролиза амидных и имидных связей [32—35]. В результате, например при нагревании анида-66 в замкнутой системе, 90% азота, содержащегося в полимере, превращается в углекислый аммоний, а оставшиеся 10% азота — в высокомолекулярные полимеры сложной структуры, содержащие азот в виде нитрильных групп и гетероциклических фрагментов [36].

Для полиамидов весьма характерно также разветвление за счет аминогрупп, образующихся при гидролизе, как это было показано на модельных соединениях [37, 38].

При высоких температурах имеют место в основном гомолитические процессы с образованием высококарбогизованных полимеров и отщеплением низкомолекулярных продуктов. Так, например, для модельных

соединений распад и структурирование идут по схеме [39]:



Для алифатических полиамидов с низкой температурой стеклования более характерно структурирование (особенно при термоокислении) [40], для полиариленамидов с жесткой цепью — реакции деструкции, хотя и в этом случае имеет место структурирование по радикальному механизму [41—44], т. е. в обоих случаях осуществляется характерный для большинства полимеров процесс раздвоения кривой МВР.

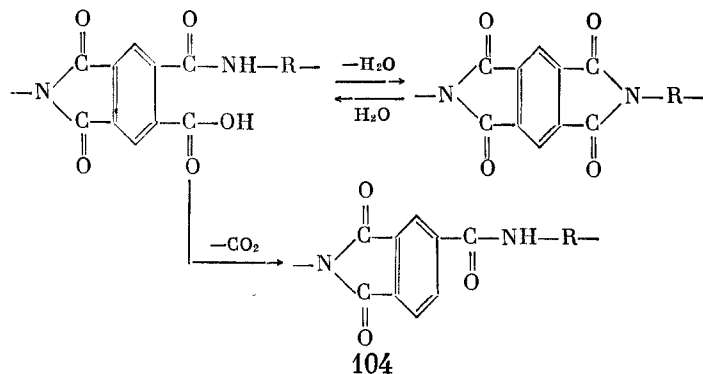
Введение карборансодержащих фрагментов в макромолекулу полиамида, как и в случае полиарилатов, существенно изменяет процессы термических превращений [45]. Оказалось, что и в этом случае при сравнительно низких температурах (275—300° С) начинается интенсивное выделение водорода за счет действия воды и амидных групп, когда гомолитический разрыв связи С—Н исключен. Выделение окислов углерода резко снижается.

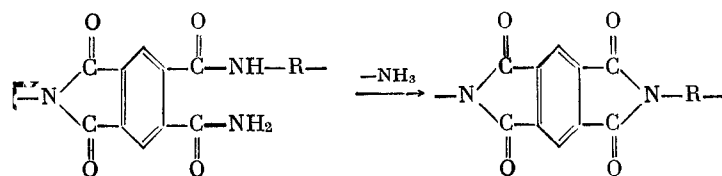
ПОЛИИМИДЫ И ДРУГИЕ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНА

Термические превращения полиимидов, в особенности на примере полипирролимидов, изучены весьма подробно [46], что объясняется их исключительной ценностью как высокотермостойких материалов для пленок, покрытий и волокон. Высокая термическая стойкость полигетероариленов объясняется как прочностью имидных циклов, так и наличием сопряжения по всей длине макромолекулы. Последнее обстоятельство особенно подчеркивается в работах Берлина и сотр. [47].

Разложение полиимидов обычно начинается с дегидратации и декарбоксилирования оставшихся в цепи реакционноспособных групп полиамидокислоты, что, однако, мало влияет на свойства пленок и покрытий.

При длительном нагревании полиимидов начинаются вторичные процессы, вызванные прежде всего гидролитическим разрывом имидных связей с последующим декарбоксилированием, что приводит к нарушению цепи сопряжения и образованию сравнительно слабых амидных связей. Это хорошо видно при сравнении термостойкости полиимидов на основе диангидридов и полиимидов, полученных из диимидов [48] (рис. 5):





Как видно из сравнения схем внутримолекулярной циклизации полиамидокислот и полиамидоамидов, во втором случае гидролиз исключается.

Одновременно при нагревании полиимидов имеет место разветвление макромолекул и интенсивное сшивание [49]. При более высоких температурах происходит отщепление окислов углерода, водорода, аммиака, воды, цианистого водорода, бензола и других продуктов. Остаток (~90% при термодеструкции и ~50—80% при термоокислении) является высококар-

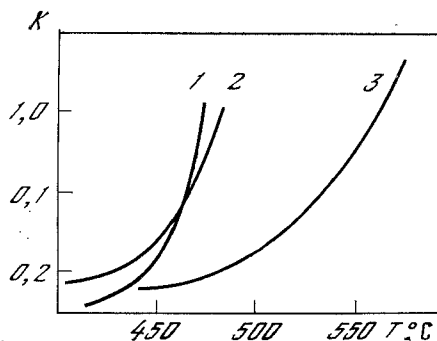
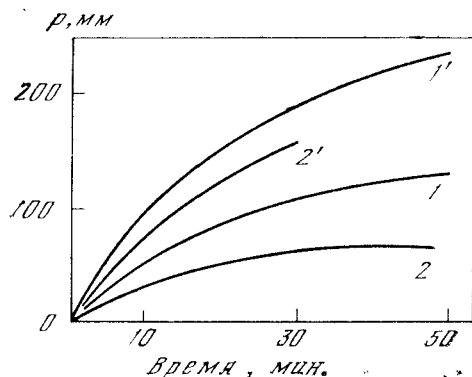
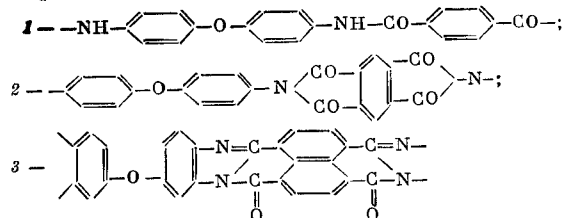


Рис. 5. Кинетика термодеструкции полидекафтомеллитимидов, полученных из диангидрида при 520° С (1), 560° С (1') и дидида при 520° С (2) и 560° С (2')

Рис. 6. Кривые потери веса полигетероариленов на воздухе



бонизованным полимером сложного строения, нерастворимым и неплавким, содержащим значительное количество свободных радикалов (~10²⁰ спин/г).

Строение структурной единицы полиимидов оказывает существенное влияние на их термостойкость. Наиболее термостойки полипирромеллитимиды, полученные из диаминодифенилоксида, наименее устойчивы — полиимиды на основе некоторых фосфор- и серусодержащих диангидридов, особенно нестойки полиимиды на основе алифатических диаминов.

Необходимо также отметить, что для полиимидов, как и для полиамидов, при более низких температурах характерно преобладание гетеролитических процессов с низкой энергией активации (~30 ккал/моль), а при высоких температурах в основном идут гомолитические процессы с энергией активации 75—100 ккал/моль [50]. Достаточно подробно исследована термостойкость продуктов взаимодействия ароматических диангидридов различного строения с ароматическими тетраминами [51—53]. В частности, показано, что форполимеры (соответствующие полиаминоамидокислоты) при низких температурах (до 300° С) подвергаются

внутримолекулярной циклизации, выше 300° С начинается частичное структурирование с повышением интенсивности сигнала ЭПР и кристалличности. При 500° С наблюдается частичная деструкция с разупорядочением, однако при дальнейшем повышении температуры вновь происходит образование упорядоченной структуры, увеличение полисопряженности и улучшение электрических свойств. На рис. 6 приведена относительная термостойкость полигетероариленов различного строения.

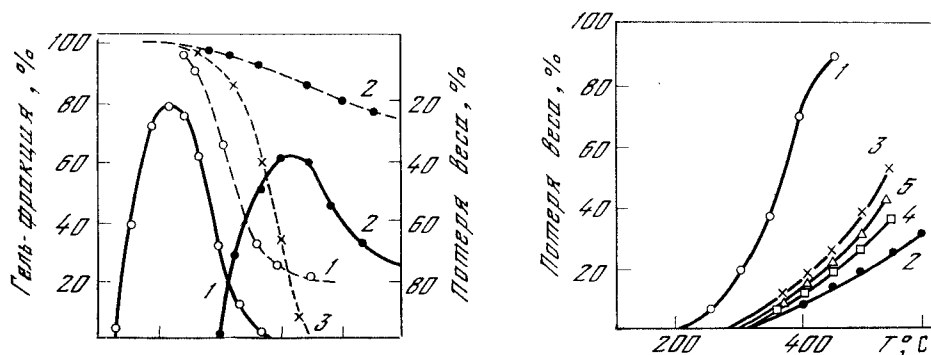


Рис. 7. Выход гель-фракции (сплошные линии) и потери веса за счет образования гексаметилциклотрисилоксана (пунктир) при нагревании в вакууме в течение 4 час. 1 — полиметилалюмосилоксан (ПАС); 2 — полиметилтитаносилоксан (ПТС); 3 — полиметилсилоксан (ПМС)

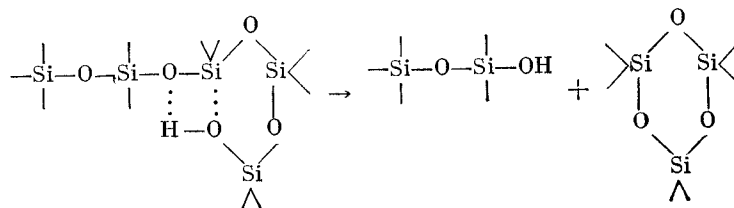
Рис. 8. Потери веса при термодеструкции в течение 4 час. ПМС (1); ПТС (2); ПМС с добавками ацетилацетоната железа (3), циркония (4) и тетрабутоксититана (5)

Из других классов ПКП значительный интерес представляет изучение термодеструкции полиариленов и фенолальдегидных смол.

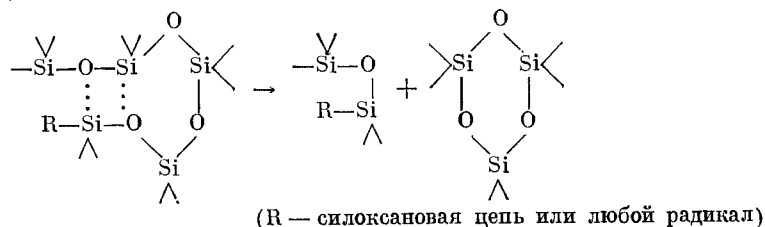
Олигомеры, полученные по реакции Фриделя — Крафта и окислителя из ароматических углеводородов, разлагаются в интервале 480—550° С. При более низких температурах идут лишь процессы структурирования за счет дегидрополиконденсации [54].

При пиролизе фенолальдегидных смол наблюдается отщепление кислородсодержащих фрагментов начиная с 250° С, ароматизация и развитие областей полисопряжения — при 400° С. В отсутствие воздуха при высоких температурах (до 2900° С) идет графитизация остатка (~50—60% от веса исходного полимера) [55]. Однако в присутствии кислорода наблюдается интенсивное окисление при сравнительно низких температурах [56].

Значительный интерес представляют данные по изучению термических превращений полиорганосилоксанов и полиметаллорганосилоксанов [57—59]. Установлено, что при нагревании полисилоксанов различного строения со свободными гидроксильными группами при сравнительно низких температурах (до 300° С) идут процессы дальнейшей поликонденсации с выделением воды. При более высокой температуре начинается распад с образованием циклического тримера с кажущейся энергией активации порядка 14—15 ккал/моль по схеме



Если концевые гидроксильные группы закрыты, то деполимеризация идет при более высоких температурах с большей энергией активации (~ 36 ккал/моль) по схеме



Наличие трех- и четырехвалентных металлов в цепи полимера ведет к образованию трехмерных полимеров, и в большинстве случаев они более термостойки. Так, например, полиорганометаллосилоксаны, содержащие железо, титан и цирконий, разлагаются выше 400°C (рис. 7).

Было также установлено [60, 61], что при нагревании полидиметил-силоксана с соединениями железа, титана, циркония и некоторых других металлов происходит образование термостойких трехмерных структур за счет обменной реакции концевых гидроксильных групп (рис. 8).

Таким образом, термические и термоокислительные превращения поликонденсационных полимеров носят весьма сложный характер. Они включают большое число параллельных и последовательных сопряженных реакций, суммарный результат которых зависит от строения полимера и условий термического воздействия.

Наиболее типичными реакциями ПКП при высоких температурах являются следующие:

- 1) отщепление и взаимодействие концевых реакционноспособных групп по различным механизмам;
- 2) деполимеризация, ускоряемая влиянием концевых групп;
- 3) внутримолекулярная циклизация;
- 4) межмолекулярное взаимодействие за счет концевых групп, приводящее к межцепному обмену или разветвлению;
- 5) гетеролитический разрыв полярных связей с образованием реакционноспособных концевых групп;
- 6) гомолитический разрыв цепей по наиболее слабым связям, а также разрыв любых связей с образованием свободных радикалов, способных инициировать дальнейший цепной распад;
- 7) элиминирование отдельных фрагментов, макромолекулы с выделением простейших молекул (H_2O , CO_2 и др.), приводящее к повышению полисопряжения и степени карбонизации;
- 8) изомеризация отдельных участков макромолекулы, приводящая к повышению (перегруппировка Фриса) или понижению (изоимидная перегруппировка) термостабильности полимера;
- 9) взаимодействие отдельных участков цепи или концевых групп с первичными низкомолекулярными продуктами распада.

В присутствии кислорода, т. е. в условиях термоокисления, все эти процессы осложняются окислением начальных, промежуточных и конечных продуктов по радикальному механизму с вырожденным разветвлением. При этом ускоряются как процессы деструкции и структурирования по радикальному механизму, так и процессы деструкции по гетеролитическому механизму за счет образовавшихся воды, спиртов, кислот и т. д.

Все эти особенности термических превращений ПКП обусловили необходимость особых подходов для стабилизации их против термического и термоокислительного старения.

Так, например, стабилизация полиорганосилоксанов достигается закрытием концевых групп и созданием трехмерных структур [61]. Стабиль-

ность полиамидов и полиэфиров повышается при тщательном высушивании, а также закрытии концевых групп или добавками веществ, связывающих воду при повышенных температурах, и т. д.

Для обрыва радикально-цепных процессов термического и термоокислительного старения могут быть применены обычные стабилизаторы и антиоксиданты, если они хорошо совмещаются с данным видом ПКП. Однако, как известно, обычные стабилизаторы фенольного, аминного и других типов пригодны лишь для сравнительно низких температур

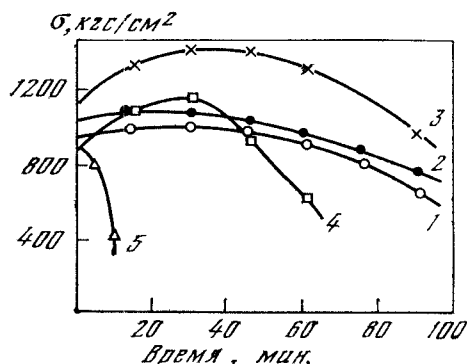


Рис. 9. Изменение прочности (σ) полиарилата Ф-1 при 350° С в присутствии фрагментов, содержащих хлор (1), бром (2), йод (3), MeI (4); контроль (5)

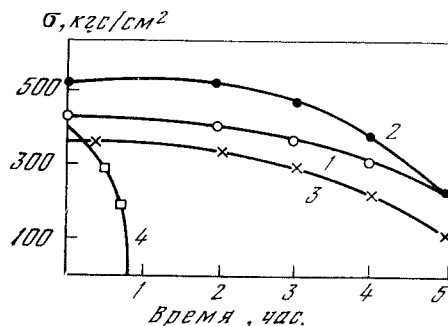


Рис. 10. Изменение прочности (σ) полипиромеллитимида при 500° С в присутствии фрагментов, содержащих хлор (1), бром (2), йод (водород) (3); контроль (4)

(до 250° С), поскольку они сами нестабильны при высоких температурах [62].

Большинство современных ПКП перерабатываются или эксплуатируются при значительно более высоких температурах (300—600° С), когда обычные стабилизаторы совершенно неэффективны или даже могут ускорить процессы разложения. Поэтому для стабилизации термостойких полимеров могут быть применены соединения стабильные при высоких температурах или такие ингибиторы, которые образуются в полимерной системе при температурах начала цепного окисления или распада.

К первому типу стабилизаторов можно отнести, по-видимому, полимеры с системой сопряжения, которые обладают специфической реакционной способностью к радикалам (ионам) [63], и, как было показано Берлином и сотр. [63, 64], при оптимальных концентрациях оказывают заметный стабилизирующий эффект. Фталоцианины некоторых металлов как соединения с системой сопряженных связей также оказывают стабилизирующее действие при высоких температурах [65].

Однако наиболее универсальным и перспективным способом стабилизации полимеров при высоких температурах (300—600° С) является предложенный нами принцип, согласно которому в макромолекулу полимера вводится оптимальное количество фрагментов, способных распадаться при высоких температурах с образованием легкоподвижных свободных радикалов или атомов. Такие сравнительно малоактивные подвижные частицы не испытывают диффузионных затруднений в вязкой среде и способны обрывать процессы цепного распада. Как было показано ранее на примере регулирования скорости реакции полимеризации в вязких средах, эффективность ингибиторов в этом случае сильно возрастает [66].

При этом необходимо, чтобы энергия активации образования ингибирующих радикалов или атомов была несколько выше, чем гомолитического разрыва наиболее слабых связей полимера, с таким расчетом, чтобы при температуре начала эффективного разложения полимера ско-

рость образования ингибитора превышала скорость иницирования цепного распада или термоокисления. На рис. 9 и 10 видна эффективность применения этого принципа к полиарилатам и полиимидам. Многочисленные экспериментальные данные показывают, что этот принцип применим для стабилизации различных классов ПКП — полиарилатов [24—26, 65, 67], полиариленамидов [45, 68, 69], полиимидов [78] и др.¹

Из рис. 8 видно, что введение добавок, способных реагировать с реакционными центрами полимера, позволяет стабилизировать также полимеры, распадающиеся не по радикальному механизму, как это имело место при стабилизации полисилоксанов [60, 61].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Мадорский. Термическое разложение органических полимеров. М., «Мир», 1967.
2. I. E. Freeman, L. W. Frost, L. Bowor, E. Tragner. SPE Trans., 5, 75 (1965).
3. H. Staudinger, O. Nuss. J. prakt. Chem., 157, 328 (1941).
4. А. И. Гимза-заде, В. В. Коршак. III конференция по проблеме «Старение и стабилизация полимеров». М., изд. ФИХФ АН СССР, 1971, стр. 15.
5. С. Р. Рафигов, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова. Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 642; ДАН СССР, 57, 357 (1947).
6. Б. М. Коварская. В сб. «Старение и стабилизация полимеров». М., «Наука», 1964, стр. 253.
7. L. Lee. J. Polymer Sci., 2, 2859 (1964).
8. Е. П. Гудинс. Химия и технология полимеров, № 3, 104 (1961).
9. Б. М. Коварская, И. И. Левантовская, А. Б. Блюменфельд, Г. В. Дралюк. Пласт. массы, № 5, 42 (1968).
10. И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, С. С. Медведев. ДАН СССР, 156, 1274 (1964).
11. S. D. Ross, E. R. Coburn, W. A. Leach, W. B. Robinson. J. Chem. Soc., 1957, 2813.
12. С. Р. Рафигов, В. В. Родэ, И. Ф. Журавлева. В сб. «Старение и стабилизация полимеров». М., «Химия», 1966, стр. 67.
13. В. В. Коршак. Термостойкие полимеры. М., «Наука», 1969, стр. 129.
14. В. В. Коршак. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М., «Наука», 1970, стр. 62.
15. M. Gomberg. Ber., 46, 226 (1913).
16. P. Riche. J. Chem. Soc., 1951, 1935, 5660.
17. А. Чарльзби. Ядерные излучения и полимеры. М., ИЛ, 1962.
18. V. V. Rode, S. R. Rafikov, I. V. Zhuravleva. J. Polymer Sci., C16, 3255 (1968).
19. В. В. Родэ, И. В. Журавлева, С. Р. Рафигов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин. Высокомол. соед., 6, 994 (1964).
20. И. В. Журавлева, В. В. Родэ, С. Р. Рафигов. Изв. АН СССР, серия хим., 1965, 269.
21. В. В. Родэ, И. В. Журавлева, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин. Высокомол. соед., 7, 1614 (1965).
22. И. В. Журавлева, В. В. Родэ, С. Р. Рафигов. Высокомол. соед., 7, 1270, 1981 (1965).
23. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, S. A. Siling, C. R. Rafikov, Z. Ya. Fomina, V. V. Rode. J. Polymer Sci., A17, 157 (1969).
24. С. Р. Рафигов, И. В. Журавлева, Р. С. Аюпова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, В. И. Станко, С. В. Виноградова, В. В. Коршак. ДАН СССР, 195, 1351 (1970).
25. С. Р. Рафигов, И. В. Журавлева, Р. С. Аюпова, С. А. Павлова, П. М. Валецкий, А. И. Калачев, С. В. Виноградова, В. И. Станко, В. В. Коршак. ДАН СССР, 207, 1133 (1972).
26. I. V. Zhuravleva, S. R. Rafikov, R. S. Ayupova. Preprints of Symposium on Macromolecules, v. 67. Helsinki, 1972.
27. И. И. Левантовская. В сб. «Старение и стабилизация полимеров». М., «Наука», 1964, стр. 197.
28. С. Р. Рафигов, И. А. Архипова. В сб. «Синтез мономеров и полимеров», ч. IV. Алма-Ата, «Наука», 1970, стр. 3.
29. С. Р. Рафигов. Докторская диссертация. М., ИОХ АН СССР, 1948.
30. S. R. Rafikov. Symposium über Macromoleküle. Wiesbaden, 1959, IV, B13.
31. S. Straus, L. A. Wall. J. Res. NBS, 63A, 269 (1959).
32. С. Р. Рафигов, Г. Н. Челнокова, Р. А. Сорокина. Высокомол. соед., 4, 1639 (1962).
33. Е. П. Краснов, Л. Б. Соколов и др. Высокомол. соед., 8, 380 (1966).
34. Е. П. Краснов, Л. Б. Соколов, В. И. Логунова. Высокомол. соед., 8, 1970 (1966).
35. B. Kamerbeck, G. H. Kroes, W. Grolle. Химия и технология полимеров, № 4, 56 (1961).
36. Г. Н. Челнокова, С. Р. Рафигов. Высокомол. соед., 6, 710 (1964).
37. С. Р. Рафигов, И. А. Архипова. ЖОХ, 34, 4086 (1964); ЖПХ, 37, 2468 (1964).
38. С. Р. Рафигов, Б. А. Жубанов,

¹ Настоящий сборник, стр. 84.

- В. П. Деревянченко. Изв. АН КазССР, серия хим., № 4, 42 (1964).
39. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков. Высокомол. соед., 11, 1933 (1969).
40. С. Р. Рафигов, Р. А. Сорокина. Высокомол. соед., 3, 21 (1961).
41. Е. П. Краснов, Л. Б. Соколов, В. М. Савинов, В. И. Логанова, Т. А. Полякова, В. К. Беляков. Высокомол. соед., 8, 380 (1966).
42. Е. П. Краснов, Л. Б. Соколов. В сб. «Химические свойства и модификация полимеров». М., «Наука», 1964, стр. 275.
43. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков. Высокомол. соед., А11, 1930 (1969).
44. С. Р. Рафигов, И. А. Архипова, Л. Б. Соколов, И. И. Букетова, Т. И. Загуменнова, А. К. Жармигамбетова. Высокомол. соед., А13, 2324 (1971).
45. В. В. Коршак, П. Н. Грибкова, Т. Н. Бабькова, Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова. Высокомол. соед., А14, 1557 (1972).
46. Н. А. Адлова, М. И. Бессонов, Л. А. Лаймус, А. П. Рудаков. Полиимиды — новый класс термостойких полимеров. Л., «Наука», 1968, стр. 52.
47. А. А. Берлин, М. А. Гейдрих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. В. Хутарева. Химия полисопряженных систем. М., «Химия», 1972.
48. И. А. Архипова, Б. А. Жубанов, С. Р. Рафигов, С. Б. Сайденкова, Н. И. Букетова. ДАН СССР, 209, 93 (1973).
49. П. Н. Грибкова, В. В. Родэ, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, серия хим., 1970, 568.
50. С. Р. Рафигов, И. А. Архипова, Н. И. Букетова. Высокомол. соед., Б12, 234 (1970).
51. Г. М. Шамраев, А. А. Дулов, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин. Высокомол. соед., А12, 401 (1970).
52. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев. Успехи химии, 40, 513 (1971).
53. Б. И. Лиогонький. Докторская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1973.
54. А. А. Берлин, Г. В. Белова, В. А. Григоровская, Б. А. Ожордин. Высокомол. соед., А12, 793, 2351, 2541 (1970).
55. А. А. Берлин, Р. М. Асеева, Г. И. Целиховский, В. И. Касаточкин, З. С. Смуткина. Изв. АН СССР, серия хим., 1969, 2835; Пласт. массы, № 6, 44 (1970).
56. С. Р. Рафигов, В. М. Невский, Э. А. Яценко, В. Г. Гуцалюк. Высокомол. соед., Б12, 673 (1970).
57. М. Кисера, J. Lanikova. J. Polymer Sci., 54, 375 (1961).
58. М. А. Верхотин, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Курашева, С. Р. Рафигов, В. В. Родэ. Высокомол. соед., 8, 1226 (1966).
59. V. V. Rode, M. A. Verkhotin, S. R. Rafikov. Europ. Polymer J. — Suppl., 1969, 401; Высокомол. соед., А11, 1526 (1969).
60. С. Р. Рафигов, М. А. Верхотин, В. В. Родэ, К. А. Андрианов. ДАН СССР, 171, 1352 (1966).
61. С. Р. Рафигов, М. А. Верхотин, В. В. Родэ. Авт. свид. 200156, 200157 (1966); Бюлл. изобр., № 16, 93 (1967).
62. С. Р. Рафигов, В. В. Суворов. В сб. «Окисление углеводородов в жидкой фазе». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 94.
63. А. А. Берлин, С. И. Басс. В сб. «Старение и стабилизация полимеров». М., «Химия», 1966, стр. 129; ДАН СССР, 150, 795 (1963); Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1494.
64. А. А. Берлин, Р. М. Асеева, В. И. Касаточкин, Ю. Г. Агеев. Механика полимеров, № 6, 1071 (1968).
65. С. Р. Рафигов, И. В. Журавлева, В. В. Родэ. ДАН СССР, 171, 115 (1966).
66. Г. П. Гладышев, С. Р. Рафигов, Н. В. Чурбакова. ДАН СССР, 165, 133 (1965).
67. S. R. Rafikov, V. V. Rode, I. V. Zhuravleva. Europ. Polymer J.-Suppl., 1969, 395.
68. И. А. Архипова, С. Р. Рафигов. В сб. «Химия мономеров и полимеров». Алма-Ата, «Наука», 1971, стр. 108.
69. С. Р. Рафигов, В. В. Родэ, И. В. Журавлева, Е. М. Бондаренко, П. Н. Грибкова. Высокомол. соед., А11, 2043 (1969).
70. I. A. Arkhipova, S. R. Rafikov, N. I. Buketova. Kinetics and Mechanism of Polyreactions, v. 5. Budapest, Preprs, 1969, p. 43; Изв. АН КазССР, № 6, 15 (1966).

Х. У. Усманов

**ЗАВИСИМОСТЬ
МЕЖДУ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫМИ
ПРЕВРАЩЕНИЯМИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
И ЕЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ**

Значительная часть производных высокомолекулярных соединений, в том числе их модифицированные образцы, получается путем реакции полимераналогичных превращений (ПАП).

Многие реакции целлюлозы на основе ПАП осуществлены в промышленном масштабе и поэтому детально изучены. Одним из примеров служит получение ее сложных и простых эфиров и т. п. Однако ряд вопросов ПАП целлюлозы находится в стадии разработки и требует своего окончательного решения. Сюда относятся, в первую очередь, механизм ряда реакций ПАП, получение производных с меньшей композиционной неоднородностью при всех степенях конверсии полимера или при всех значениях γ -замещения в случае целлюлозы.

Весьма важным является выяснение роли структуры исходной целлюлозы в кинетике ее превращений, а также структуры продуктов реакций, которые могут значительно пополнить наши знания в области ПАП.

Известны некоторые работы по исследованию структуры исходной целлюлозы и продуктов ее полного замещения. Однако данные о структуре продуктов неполного превращения целлюлозы (с различными γ) практически отсутствуют.

Проблема осложняется еще тем, что здесь невозможно синтезировать, например, методом сополимеризации двух мономеров с заместителем и без него цепочку с однородным, случайным распределением звеньев. Все превращения целлюлозы осуществляются на макромолекуле в целом и нет полной уверенности в равномерном превращении по цепи. Это можно проверить лишь экспериментально, путем фракционирования.

В Ташкентском институте химии и технологии хлопковой целлюлозы Министерства химической промышленности СССР ведутся систематические исследования по получению высокоактивной целлюлозы, ее превращениям, в том числе полимераналогичным, переработке полученных продуктов в волокно и др. Широко исследуются структура, физико-механические и другие свойства таких образцов. Речь идет, естественно, о превращениях целлюлозы в гетерогенных условиях, когда целлюлоза составляет твердую, а реагенты жидкую или газообразную фазу, что еще больше усложняет интерпретацию результатов. Нами получены некоторые данные о структуре и химии продуктов ПАП целлюлозы, имеющей различную исходную структуру. Эти данные показывают наличие тесной связи между химическим составом и структурой, что имеет важное значение для создания материалов с нужными эксплуатационными свойствами.

В качестве примеров ПАП целлюлозы нами взяты процессы ее ацетилирования и цианэтилирования, т. е. получение одного сложного и одного простого эфира, модификация целлюлозы путем ее сшивки, а также омыление ксантогената целлюлозы при формировании вязких волокон.

ЦИАНЭТИЛИРОВАНИЕ И АЦЕТИЛИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В случае цианэтилирования рассматриваются следующие вопросы: влияние различной глубины химических превращений (γ продуктов этерификации) и влияние различной структуры исходной целлюлозы на реакционную способность целлюлозных препаратов к цианэтилированию.

Исходным объектом служила хлопковая целлюлоза, т. е. хлопковые волокна, очищенные методом Корея—Грея. Реакцию цианэтилирования проводили в одних и тех же условиях: обработка целлюлозы 1%-ным раствором NaOH в течение 20 мин. при комнатной температуре, отжим, затем нагревание в среде акрилонитрила (30 мин. при 60° С) [1, 2]. Полученные таким путем продукты цианэтилирования промывали до нейтральной реакции, сушили до воздушно-сухого состояния и определяли γ -замещение по содержанию азота.

Были получены и изучены три типа цианэтилированных образцов хлопковой целлюлозы: препараты цианэтилцеллюлозы с различной степенью замещения ($\gamma = 25, 70, 175, 300$); цианэтилированные образцы на основе волокон хлопка различной степени зрелости; цианэтилированные образцы хлопковой целлюлозы, подвергнутой предварительным структурным модификациям.

Т а б л и ц а 1

Некоторые физико-химические характеристики хлопковой целлюлозы до и после цианэтилирования

Образец	Содержание азота, %	Удельная вязкость	Сорбция паров воды при относительной влажности 50%	Теплота смачивания, кал/г
Исходная целлюлоза	0,0	1,18	5,05	9,40
Цианэтилированная				
$\gamma = 25$	1,95	0,85	5,22	10,15
75	5,05	0,61	3,70	4,45
175	9,62	0,43	2,65	2,00
300	13,70	—	2,00	1,50

В табл. 1 приведены сравнительные данные о физико-химических свойствах частично цианэтилированных препаратов целлюлозы.

Из данных табл. 1 видно, что с увеличением степени замещения целлюлозы сорбция и теплота смачивания цианэтилированных волокон сначала заметно растут, затем падают, следовательно их микроструктура сначала разрыхляется, а затем уплотняется. Результаты исследований надмолекулярной структуры образцов коррелируются с этими данными.

Вторичная стенка исходного хлопкового волокна, наблюдаемая на его поперечном срезе (рис. 1, а), представляется компактной — упаковка структурных элементов (фибрилл и их слоев) довольно плотной. При небольшой степени ($\gamma = 25$) цианэтилирования на поперечных срезах можно видеть эффект разделения слоев вторичной стенки (рис. 1, б) несмотря на то, что срез был получен в среде эпоксидной смолы.

Изучение фрагментов фибриллярной структуры и продольных срезов также свидетельствует о значительном нарушении упаковки фибриллярных элементов. Следовательно, увеличение сорбции паров воды и интегральной теплоты смачивания волокон после частичного цианэтилирования объясняется разрыхлением их надмолекулярной структуры, особенно во вторичной стенке.

На рис. 1, в—е показана структура поверхности, поперечного среза и фрагмент фибриллярных участков волокон с $\gamma = 75$, а для сравнения — и картина поверхности исходного волокна.

При электронно-микроскопическом изучении поверхностной структуры замечено, что при этой степени замещения ($\gamma = 75$) поверхностная структура исходного волокна существенно сглаживается, исчезает неоднородность (сочетание гладких и складчатых участков) микроструктуры. Такое изменение структуры поверхностного слоя волокна связано с превращениями внутренней фибриллярной структуры образца при указанной степени цианэтилирования.

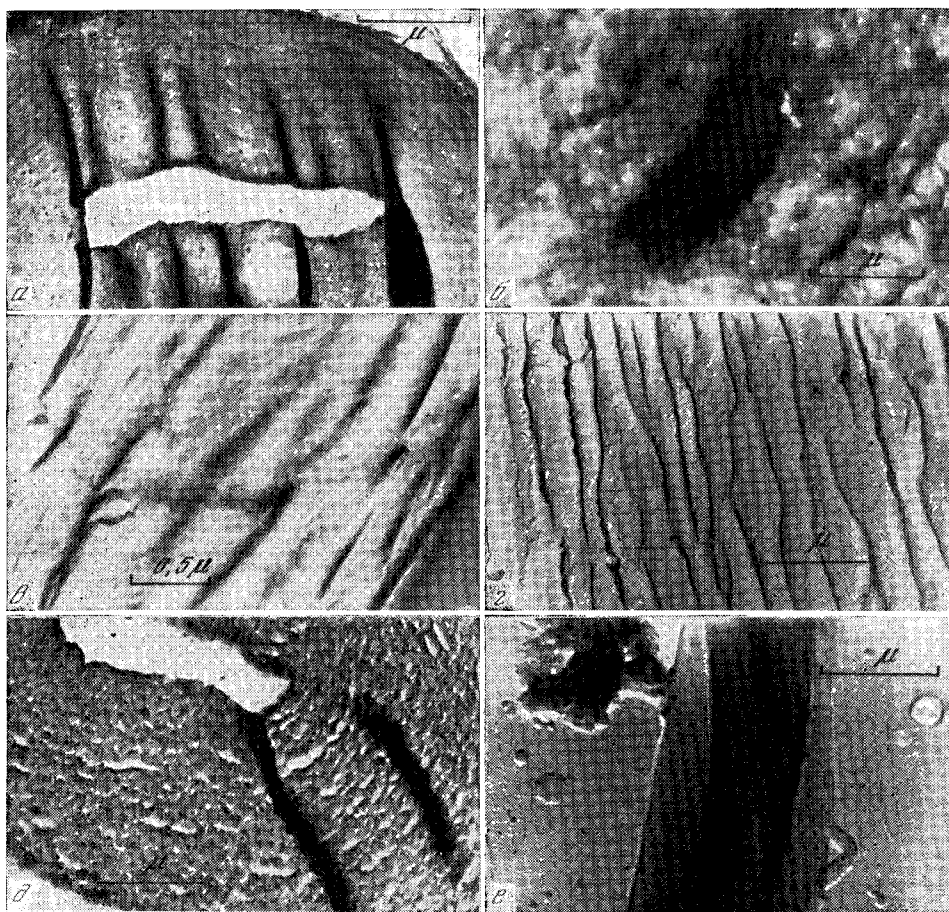


Рис. 1. Электронные микрофотографии

а — поперечный срез хлопкового волокна; **б** — то же, после цианэтилирования ($\gamma = 25$); **в** — реплика поверхности хлопкового волокна; **г** — то же, для цианэтилированного волокна с $\gamma = 75$; **д** — поперечный срез цианэтилированного волокна с $\gamma = 75$; **е** — то же, фрагмент фибриллярной структуры

На рис. 1, **д** показана структура поперечного среза цианэтилированного образца с $\gamma = 75$. Несмотря на то что срез получен в среде метакрилатов, наблюдается довольно плотная упаковка слоев («колец роста») волокна. Большие пустоты, обнаруженные ранее для волокон с $\gamma = 25$, отсутствуют.

Об уплотнении первоначально разрыхленной фибриллярной структуры ясно свидетельствует картина фрагмента, показанная на рис. 1, **е**. Легко видеть эффект наложения нескольких фибриллярных слоев, структурные элементы каждого из них плотно упакованы друг с другом.

Особенности структуры поверхностного слоя волокна и его внутренних участков были выявлены и при более высокой степени цианэтилирования ($\gamma = 175$). На поверхности волокна наблюдаются мелкие сферические образования, на ультратонких срезах и фрагментах фибриллярной структуры отчетливо проявляется эффект уплотнения структурных элементов — микрофибрилл, фибрилл и их слоев.

На примере реакции незрелых волокон можно проследить влияние структуры на ход ПАП целлюлозы при цианэтилировании. Для экспериментов были взяты хлопковые волокна 20—70-дневного возраста (со дня цветения хлопчатника, сорт 108-Ф). Морфологическое отличие их видно

из того, что число фибриллярных слоев («колец роста») в них, обычно наблюдаемых с помощью светового микроскопа, было различным. Многократные наблюдения под световым микроскопом пабухших в ЧАО (четвертичное аммониевое основание) хлопковых волокон различного возраста позволили определить число колец роста в них [3].

Результаты электронно-микроскопических исследований позволили установить, что в период развития волокна его фибриллярная структура постепенно совершенствуется.

Глубина реакции цианэтилирования на этих волокнах зависит от заданной исходной фибриллярной структуры и плотности их упаковки. Ниже приведены данные по содержанию азота в изученных нами цианэтилированных образцах целлюлозы:

Возраст волокна, дни	20	25	30	35	40	45	50	70
Содержание азота, %	2,95	2,66	2,42	2,45	2,60	2,36	2,25	2,40

По этим данным можно судить о зависимости степени цианэтилирования от степени организованности надмолекулярной структуры исходной хлопковой целлюлозы.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что для 25-дневных цианэтилированных волокон наблюдается плотная упаковка структуры вторичной стенки (рис. 2, а). Это объясняется тем, что данные образцы цианэтилируются очень глубоко, что в свою очередь способствует интенсивному взаимодействию между макромолекулами и их агрегатами (микрофибриллами, фибриллами, слоями) благодаря присутствию в макромолекулах целлюлозы большого количества химически связанных цианэтильных групп, способных к образованию водородных связей с ОН-группами целлюлозы.

Эффект разрыхления волокна появляется в 35-дневном возрасте (см. рис. 2, б, в). Можно заметить раздвижение слоев вторичной стенки волокна на его поперечных срезах. В этих образцах, как видно из результатов по определению азота, цианэтилирование проходит менее глубоко. В 45-дневном возрасте снова исчезает эффект расслаивания, что также можно связать с увеличением степени цианэтилирования и повышением плотности упаковки макромолекул и их надмолекулярных образований.

Итак, из полученных данных следует, что при реакции цианэтилирования надмолекулярная структура хлопкового волокна претерпевает определенные изменения. Характер и степень структурных превращений зависят главным образом от первоначальной структуры волокна и степени цианэтилирования.

Рассмотрим вопрос о влиянии различной реакционной способности исходных целлюлозных препаратов на глубину ПАП. Различные способы обработки (структурные превращения) хлопковой целлюлозы создают микроструктуру с разной степенью упаковки фибриллярных элементов. Результаты проведенных экспериментов позволяют подтвердить выводы о структурной обусловленности глубины ПАП целлюлозы и указывают на значительное влияние реакционной способности разных видов целлюлозных препаратов на реакцию цианэтилирования.

В связи со сказанным мы предварительно получили образцы целлюлоз, подвергнутые следующей обработке: мерсеризация 18%-ным раствором NaOH (при 0° С), то же с последующей инклюзией изоамиловым спиртом (при комнатной температуре), кипячение в смеси глицерин—вода (1 : 1). Если исходная целлюлоза после цианэтилирования содержала 2,8% азота, то препарат с предварительной мерсеризацией — 5%, инклюзией — 7,5% и, наконец, с глицериновой обработкой — 3,2%. Иными словами, исходные образцы имели разную реакционную способность, следовательно, различные структуры.

На рис. 2, г—е показаны поверхностные слои волокон, предварительно прошедших обработку 18%-ным раствором NaOH, последующую инклю-

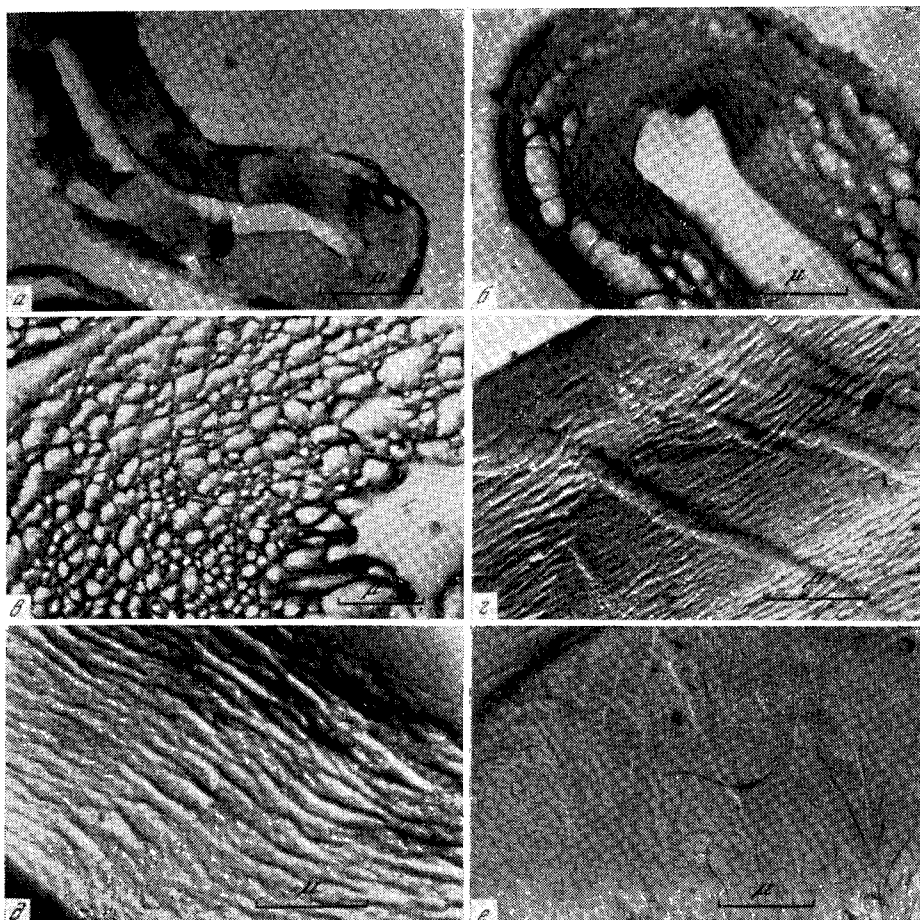


Рис. 2. Электронные микрофотографии

a — поперечный срез цианатированного 25-дневного хлопкового волокна; *б* — то же, 30-дневного; *в* — то же, 35-дневного волокна; *г* — реплика поверхности зрелого хлопкового волокна после обработки щелочью; *д* — то же, с последующей инклюзией изоамиловым спиртом; *е* — то же, после глицериновой обработки

дацию с изоамиловым спиртом и кипячение в смеси глицерин—вода. Указанные обработки вызывают определенные, характерные для каждой из них, изменения [4—6].

Внутренние участки волокон приведены на рис. 3, *a—г*. Как на поперечных срезах, так и на фрагментах фибриллярных участков отчетливо выражены эффекты набухания. При мерсеризации и инклюдации происходит глубокое внутрифибрилярное набухание (рис. 3, *a, в*), а в случае глицерина — лишь межфибрилярное (рис. 3, *б, г*).

После цианатирования образцов, в соответствии с имевшими место предварительными структурными превращениями целлюлозы, наблюдаются характерные формы структуры поверхности и внутренних фибриллярных участков. Наиболее интересны картины срезов (рис. 3, *д, е*). После цианатирования предварительно мерсеризованного хлопкового волокна слоевая картина структуры поперечных срезов исчезает (рис. 3, *д*) и этим существенно отличается от цианатированного исходного волокна. Это объясняется тем, что процессу цианатирования предшествовала щелочная обработка, в результате которой происходит внутрифибрилярное набухание. Наблюдаемые темные сферические частицы являются поперечными сечениями фибрилл вторичной стенки.

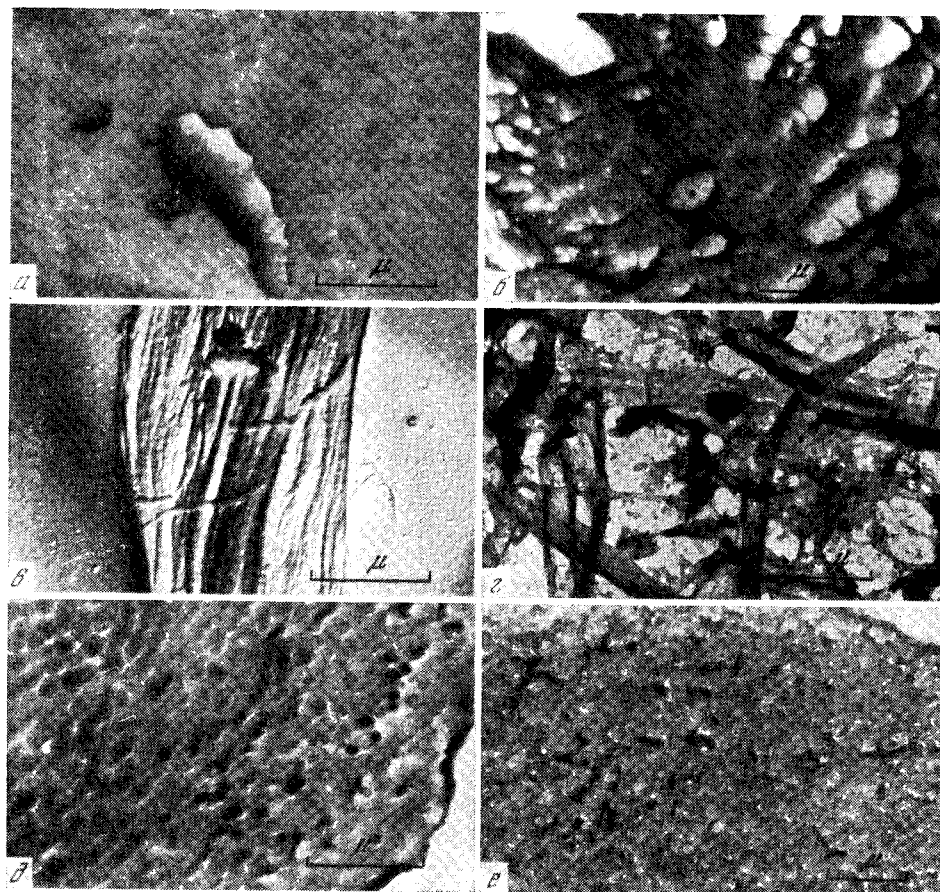


Рис. 3. Электронные микрофотографии

а — поперечный срез хлопкового волокна, обработанного щелочью; б — то же, после обработки глицерином; в — фрагмент фибриллярной структуры волокна, обработанного щелочью; г — то же, глицерином; д — поперечный срез цианэтилированного волокна с предварительной обработкой щелочью; е — то же, с инклюдацией изоамиловым спиртом

При инклюдации изоамиловым спиртом мерсеризованного хлопкового волокна после цианэтилирования исчезновение слоевой картины и сближение фибриллярных элементов целлюлозы видны более отчетливо (рис. 3, е).

Иная структура цианэтилированных хлопковых волокон наблюдается, когда предварительно использована глицериновая обработка. При этом до цианэтилирования имело место межфибрилярное (и межслоевое) набухание, что также отражается на структуре цианэтилированного образца. Низкое содержание азота (3,2%), по сравнению со случаем, когда наблюдалось внутрифибрилярное набухание (образец цианэтилированных волокон после мерсеризации содержал 5%, а после инклюдации — 7,5% азота), и отсутствие набухания самих упорядоченных элементов позволяет заключить, что в последнем случае целлюлозные цепи, расположенные внутри микрофибрилл, не будут участвовать в реакции. Поэтому целесообразно для наиболее равномерного и более полного ПАП целлюлозы предварительно провести обработку целлюлозы, приводящую к повышению доступа реагента к целлюлозным цепям, упакованным внутри плотных надмолекулярных агрегатов.

Объектами исследования также служили ацетилированные образцы хлопковых волокон с $\gamma = 35, 75, 100$ и 300 .

Как и в случае цианэтилированных волокон, на ультратонких срезах частично ацетилированных хлопковых волокон, полученных путем фиксации волокон в среде метакрилатов, наблюдается слоистая структура вторичной стенки. Это объясняется ослаблением водородных связей между целлюлозными молекулами и их надмолекулярными образованиями вследствие замещения гидроксильных групп на ацетильные. При этом имеет место сильное набухание клеточной ткани волокна и разделение на структурные элементы — фибриллярные слои на поперечных срезах и фибриллы — на продольных.

При фрагментации ацетилированных волокон эффект фибрилляции не наблюдается. Это объясняется главным образом гидрофобными свойствами ацетильных групп. Кроме того, замечено сильное разрыхление фибриллярной структуры целлюлозы, причем чем выше степень ацетилирования, тем больше разрыхление надмолекулярной структуры образца.

Таким образом, осуществляя реакции цианэтилирования и ацетилирования, можно подвергнуть целлюлозу полимераналогичным превращениям. Полученные продукты имеют специфическую структуру и ее можно обнаружить во всех областях волокна: на поверхности и внутри — в фибриллярных участках. Такие факторы, как первоначальная структура исходной целлюлозы, ее реакционная способность, сильно влияют на глубину проводимых реакций.

СПИВКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Особенность сшивки, одного из универсальных методов модификации, состоит в том, что одинаковые по типу ПАП в смежных макромолекулах благодаря полифункциональности модифицирующего реагента приводят к образованию коротких поперечных связей между целлюлозными цепями. Это вызывает глубокие изменения надмолекулярной структуры и свойств волокон, прежде всего эластичных. То, что указанные изменения обусловлены именно ПАП в смежных цепях, подтверждается обратимостью этих реакций при гидролизе, т. е. экспериментами по раскрытию поперечных связей методом гидролиза в мягких условиях, приводящих к восстановлению первоначальной структуры и свойств волокон.

В связи с тем, что при обработке целлюлозы сшивающим, полифункциональным реагентом, как правило, образуются сетчатые гомополимеры самих реагентов, целесообразно рассматривать структуру и свойства волокон, модифицированных такими соединениями, которые сами не образуют продуктов полимеризации или же дают гомополимеры, легко удаляющиеся из волокна (CH_2O , эпихлоргидрин). Следует отметить существенное влияние условий проведения реакций ПАП на характер изменений структуры и свойств целлюлозы, особенно в случае сшивки, когда образуются поперечные связи. Можно сделать заключение, что фиксируется то состояние волокна, в котором оно находится в момент реакции. Модификация при повышенной температуре в отсутствие воды происходит в наиболее доступных областях и приводит к образованию уплотненной структуры, тогда как в набухшем волокне реакция идет в областях со средним и высоким порядком и поперечные связи стабилизируют такую набухшую структуру, т. е. как бы фиксируется состояние целлюлозы при сшивке. Правда, сам процесс сшивки, как говорилось выше, вносит свои изменения в структуру [7].

Все сказанное о ПАП при модификации целлюлозы бифункциональными реагентами можно иллюстрировать следующими примерами. Образование поперечных связей между целлюлозными макромолекулами приводит к увеличению эффективных размеров надмолекулярных образований, что видно при сравнении электронно-микроскопических рисунков фрагментов и ультратонких срезов исходного и модифицированного хлопкового волокна (рис. 4, 5). Аналогичные изменения наблюдаются при модификации всех других типов волокон на основе целлюлозы [8].

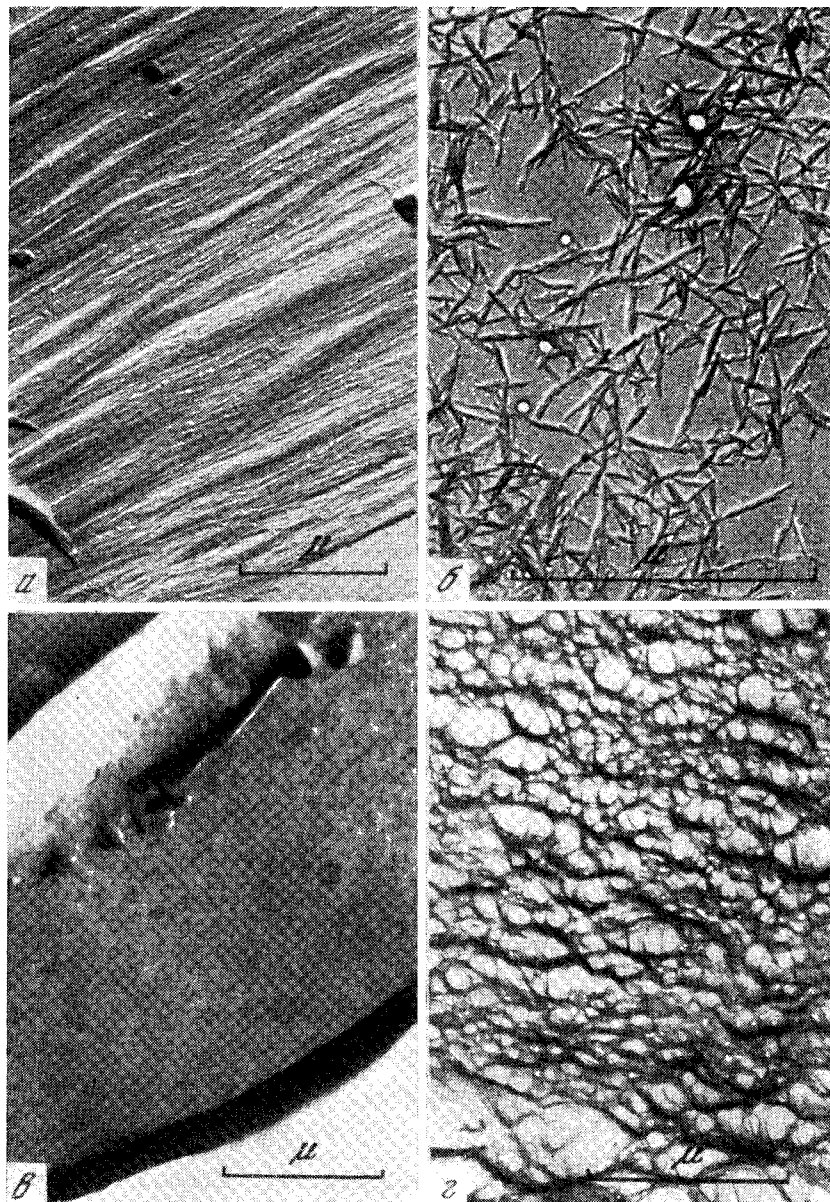


Рис. 4. Электронные микрофотографии

a — фрагмент хлопкового волокна; *b* — кристаллиты хлопкового волокна; *c* — поперечный срез хлопкового волокна, *d* — то же, после набухания в ЧАО

При модификации CH_2O целлюлоза обычно находится в сжатом состоянии, поскольку процесс проводится при повышенных температурах. Это облегчает сшивку крупных надмолекулярных структур слоевого типа, образованных из ряда микрофибрилл [9].

При модификации набухшей целлюлозы, когда межмолекулярные расстояния существенно увеличены, ПАП проходят преимущественно на более низких уровнях надмолекулярной организации в областях с высоким порядком (вплоть до кристаллитов), тогда как крупные надмолекулярные образования между собой не связываются (рис. 6). Подоб-

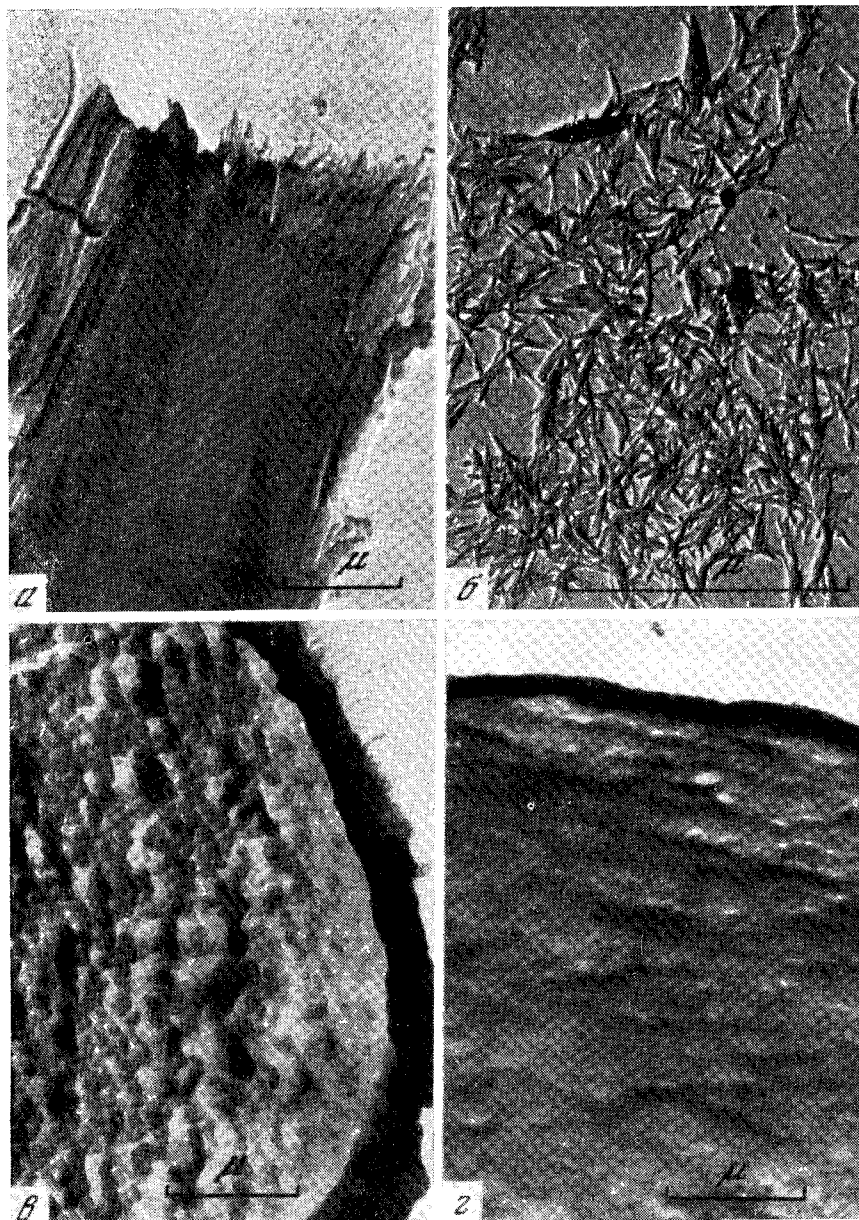


Рис. 5. Электронные микрофотографии

а — фрагмент хлопкового волокна, модифицированного CH_2O ; *б* — кристаллиты модифицированного волокна; *в* — поперечный срез моделированного волокна; *г* — то же, после набухания в CH_2O

ная модификация приводит к существенному увеличению поперечных размеров первичных структурных элементов (СЭ), плотность таких волокон падает от 1,55 до 1,42 [10].

Изменения надмолекулярной структуры при ПАП указанного типа существенно зависят и от степени замещения: чем больше число поперечных связей между макромолекулами целлюлозы и чем больше энергия их образования (короче мостики), тем интенсивнее выражены все структурные изменения.

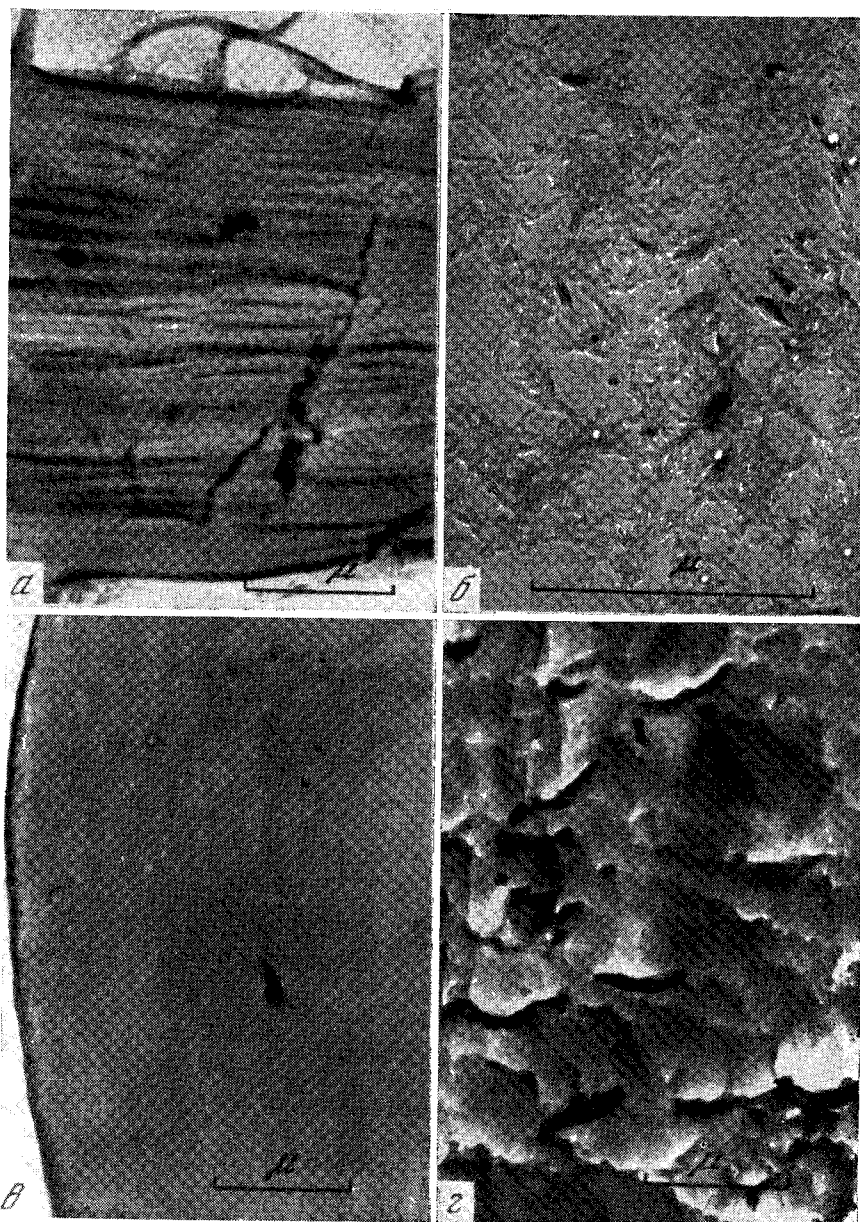


Рис. 6. Электронные микрофотографии

а — фрагмент хлопкового волокна, модифицированного эпихлоргидрином; б — кристаллиты модифицированного волокна; в — поперечный срез модифицированного волокна (15% эпихлоргидрина); г — то же, 60% эпихлоргидрина

Следовательно, выявление особенностей надмолекулярной структуры препаратов целлюлозы, содержащих поперечные связи, дает возможность делать заключения об условиях и степени модификации материала.

Как уже отмечалось, на ПАП базируются все способы получения волокон и пленок из самой целлюлозы, и ее производных. Здесь следует в первую очередь указать на производство ди- и триацетатных волокон, а также вискозных. В последнем процессе обращает на себя внимание то обстоятельство, что макромолекула целлюлозы претерпевает ПАП, когда часть ОН-групп переходит в ксантогенатные, а затем, в ходе формования,

происходит омыление ксантогенатных групп. При этом кинетика процесса омыления, который также представляет ПАП, существенно влияет на характер структурообразования в формирующемся волокне или пленке.

Если процесс омыления ксантогената целлюлозы в значительной степени происходит на ранних процессах формирования, до того, как волокно подвергается пластификационной вытяжке, интенсивные межмолекулярные водородные связи, образующиеся между ОН-группами в соседних цепях, препятствуют ориентации.

Существует ряд способов направленного влияния на кинетику процесса ПАП при формировании гидратцеллюлозных волокон (ГЦВ).

1. Изменение состава и температуры осадительной ванны. Уменьшение содержания электролитов и понижение температуры приводит к замедлению регенерации ксантогената, что находит применение в технологическом процессе производства полинозных волокон.

2. Превращение Na-ксантогената в более стабильную форму — Zn-ксантогенат, а также возможное образование комплекса с ксантогенатом широко используется при производстве кордного волокна.

3. Введение так называемых модификаторов в вязкий раствор и осадительную ванну также приводит к замедлению процесса ПАП ксантогената целлюлозы в целлюлозу, особенно в начальной стадии процесса формирования.

Эффективность действия модификаторов может быть заметно повышена путем введения в вязкий раствор микродобавок (некоторых полимеров на основе фенола и его производных). В присутствии микродобавок еще более замедляется процесс нейтрализации вязкости и соответственно ее регенерации. В результате существенно возрастает эффективная ориентация волокна и улучшаются его физико-механические характеристики (прочность, усталостные показатели).

Все сказанное можно проиллюстрировать рядом конкретных примеров, показывающих влияние изменения кинетики процесса ПАП ксантогената целлюлозы — целлюлоза на структурообразование в целлюлозных волокнах. Здесь, впрочем, следует сразу подчеркнуть, что на характер формирования надмолекулярной структуры важнейшее влияние оказывает кинетика коагуляции ксантогената и последующие процессы изменения структуры целлюлозного геля в осадительной ванне. Однако эти проблемы связаны с рассмотрением чисто физических явлений и не будут сейчас обсуждаться.

При быстром превращении Na-ксантогената в целлюлозо-ксантогеновую кислоту и далее в целлюлозу преждевременная фиксация структуры межмолекулярными связями приводит к образованию волокна с невысокой ориентацией и умеренной кристалличностью. С точки зрения надмолекулярной организации такие волокна характеризуются плохо выраженной микрофибриллярной структурой, значительным содержанием структурно-неорганизованного вещества и небольшими кристаллитами (текстильный вязкий шелк).

Сильное замедление превращения ксантогената в целлюлозу путем снижения концентрации электролитов и температуры осадительной ванны (полинозный процесс) позволяет добиться высокой вытяжки до фиксации структуры межмолекулярным взаимодействием, приводит к созданию высокоориентированных структур с крупными надмолекулярными образованиями, с крупными кристаллитами и с высокой степенью упорядоченности или кристалличности (рис. 7) [11].

Получение более стабильных производных (Zn-ксантогенат вместо Na-ксантогената) также позволяет создать высокоориентированную структуру, что находит применение в производстве кордных волокон. Однако наличие большого числа центров структурообразования и стерические затруднения, вызываемые добавлением модификаторов, не дают возможности для роста крупных надмолекулярных образований. Полученные

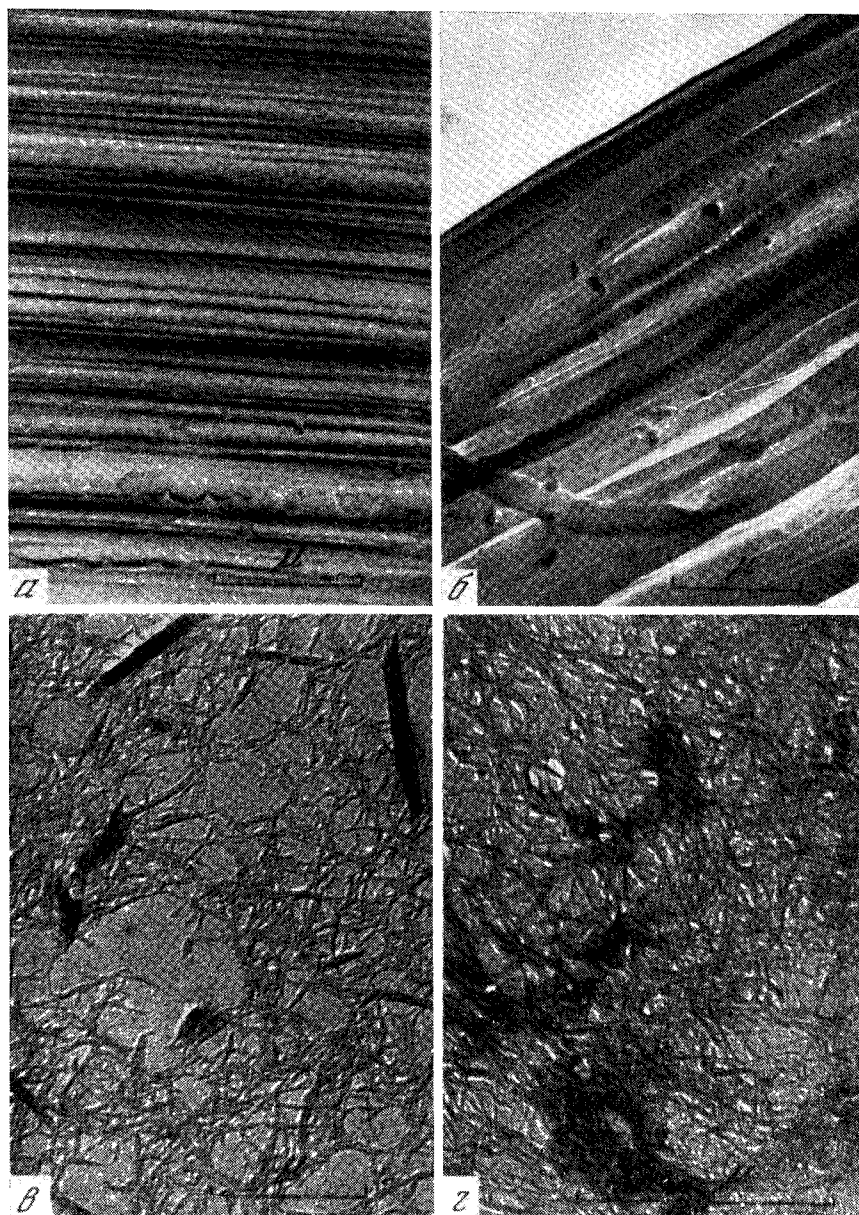


Рис. 7. Электронные микрофотографии

а — реплика с поверхности полиинозного волокна; *б* — фрагмент полиинозного волокна;
в — кристаллиты полиинозного волокна; *г* — фибриллярные элементы полиинозного волокна

волокна (рис. 8) характеризуются микрофибриллярной структурой с мелкими кристаллитами и низкой степенью кристалличности [12].

Ярким примером роли замедления ПАП ксантогенат целлюлозы — целлюлоза в процессе формирования надмолекулярной структуры является получение волокон с добавкой CH_2O в вязкий раствор. Благодаря образованию промежуточных соединений типа гидроксиметилксантогената, которые обладают заметно большей устойчивостью, чем ксантогенат, процесс регенерации замедляется настолько, что пластификационной вытяжке подвергается волокно с γ_{CS_2} около 40 (при исходной

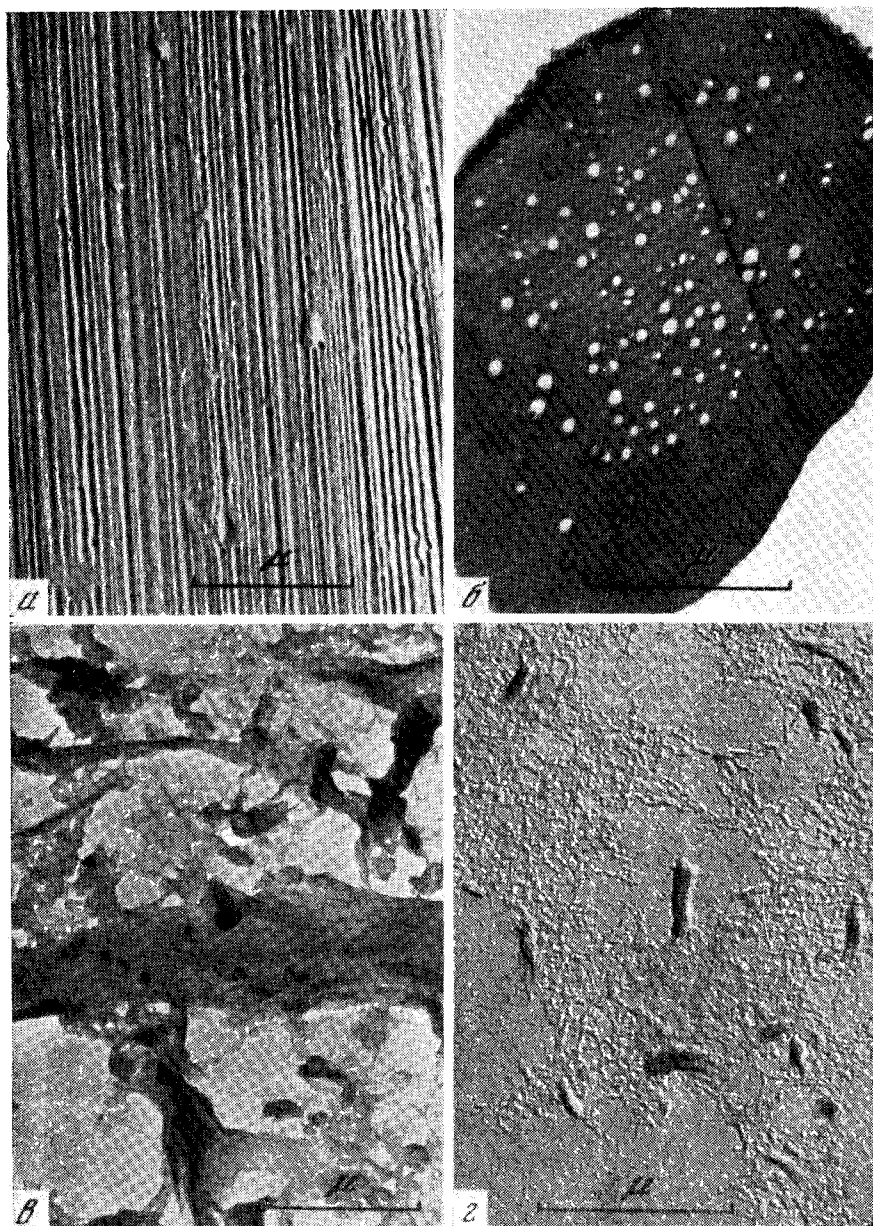


Рис. 8. Электронные микрофотографии

a — реплика с поверхности корда; *b* — поперечный срез корда; *c* — фрагмент корда;
d — кристаллиты корда

величине ~ 60). Такая низкая степень омыления позволяет достичь очень высоких вытяжек (несколько сотен процентов). В результате получается волокно с прочностью ~ 100 гс/текс (гс/текс — ГОСТовская единица прочности волокон), исключительно высокой ориентацией, очень крупными кристаллитами и развитой фибриллярно-слоевой структурой, сходной со структурой природного волокна рами (рис. 9) [13].

Введение микродобавок оказывает, по-видимому, синергический эффект на действие модификаторов, вызывая дальнейшее замедление процесса омыления ксантогената. Исследования волокон, сформированных

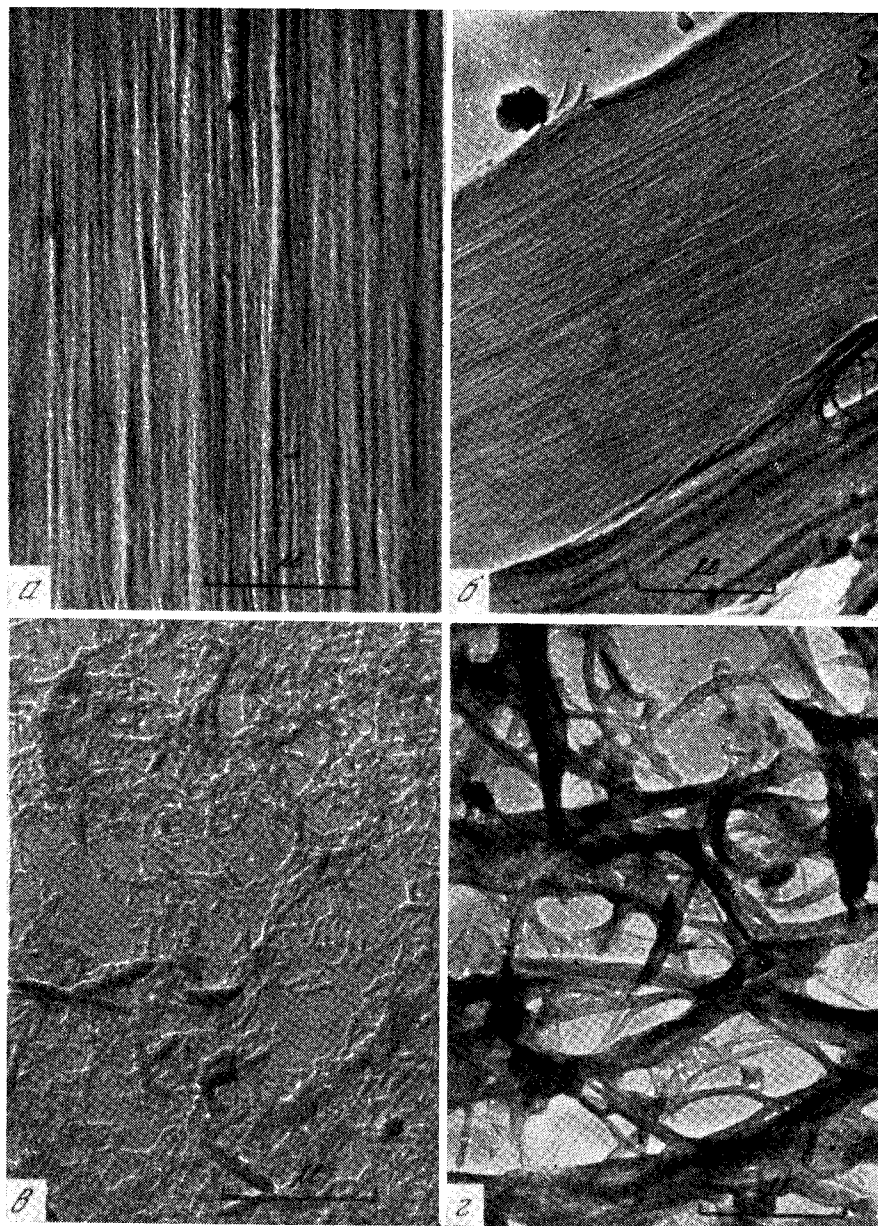


Рис. 9. Электронные микрофотографии

а — реплика с поверхности сверхпрочного волокна; б — фрагмент сверхпрочного волокна;
в — кристаллиты сверхпрочного волокна; з — пучки фибрилл сверхпрочного волокна

с микродобавками типа полифенолов, обнаруживают заметное увеличение средней молекулярной ориентации, о чем свидетельствуют данные оценки двойного лучепреломления, скорости прохождения ультразвука и кинетики релаксации волокон в щелочных растворах. Микродобавки приводят также к определению изменения надмолекулярной структуры — уменьшению размеров первичных надмолекулярных образований, сглаживанию поверхностной структуры и т. п. (рис. 10). В результате происходит повышение прочностных и усталостных показателей волокон (табл. 2). Здесь необходимо подчеркнуть, что речь идет в основном о кинетике

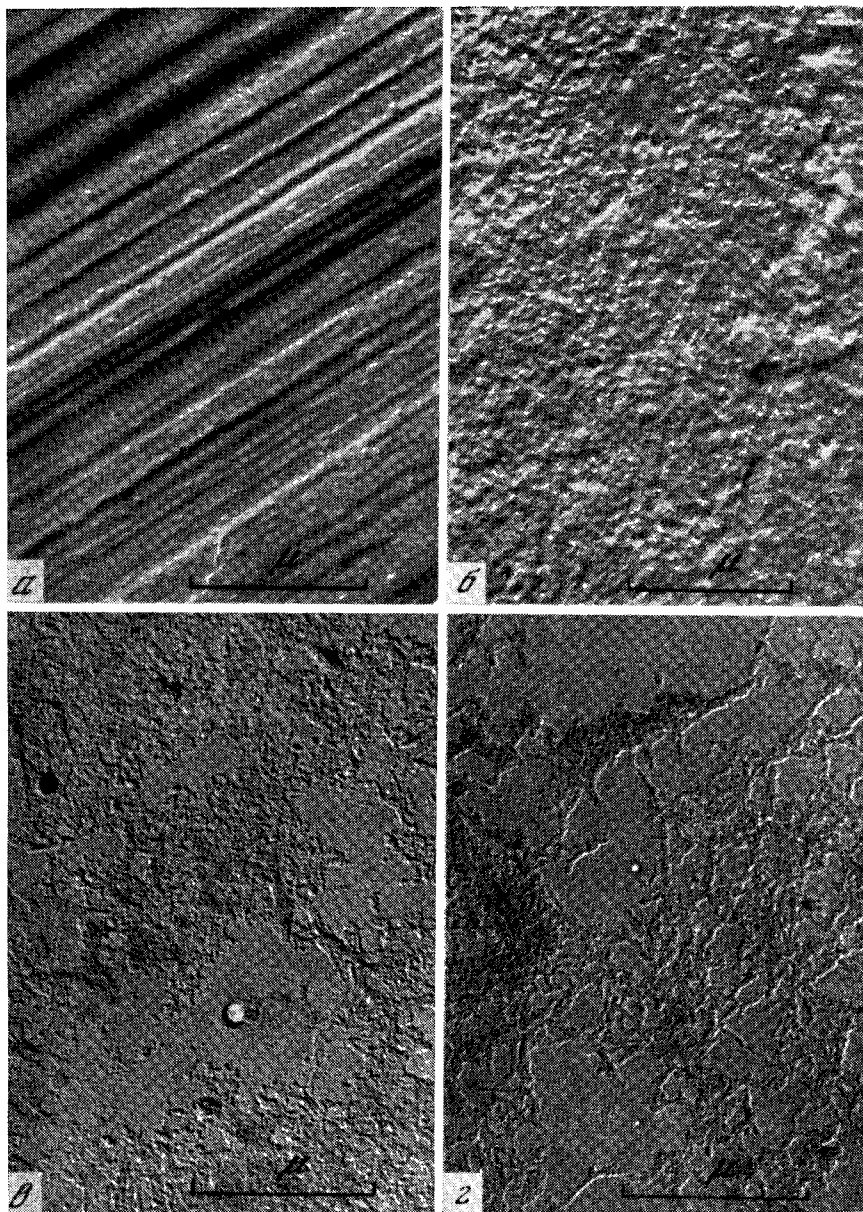


Рис. 10. Электронные микрофотографии

а — рсплика с поверхности волокна, полученного с микродобавкой; б — то же, без микродобавки; в — кристаллиты волокна, полученного с микродобавкой; г — то же, без микродобавки

ПАП типа производное целлюлозы — гидратцеллюлоза. Абсолютные значения γ_{CS_2} ксантогената оказывают, безусловно, заметное влияние на свойства вязкого раствора и влияют определенным образом на процесс структурообразования. Однако кинетика омыления оказывает заметно больший эффект.

Увеличение степени замещения исходного ксантогената преследует ту же цель, что и введение различного рода модификаторов и добавок, т. е. повышение γ_{CS_2} в волокне, выходящем из осадительной ванны. При формировании вязкого шелка, например, исходят из ксантоге-

Таблица 2

Влияние фенол-формальдегидной смолы на структуру и свойства кордных волокон

Волокно, % добавки	ZnSO ₄ в ванне, г/л	Проч- ность нити, гс/текс	Проч- ность, корда, кг	Скорость, звука, км/сек	θ , угол ориента- ции, град	α , фактор ориента- ции, усл. ед.	Двойное лучепре- ломление	Максимум усадки
0,0	100	39,1	14,8	4,70	18,3	0,855	0,032	12,0
0,5	90—100	43,6	15,9	5,06	16,9	0,875	0,037	19,6
0,5	80—90	40,3	17,0	4,82	17,8	0,861	0,037	19,0
0,5	80—90	43,6	17,9	5,13	16,7	0,878	0,038	16,4
0,5	70—80	38,8	15,3	4,70	18,3	0,855	0,031	10,0
0,5	70	39,1	15,9	4,87	17,8	0,861	0,037	19,0

ната с $\gamma_{CS_2} = 25 \div 30$. На выходе из ванны эта величина снижается приблизительно до 5. Повышение содержания сульфата цинка от 5 до 15—20 г/л приводит к увеличению γ_{CS_2} волокна до 10—12.

При формировании кордного волокна его γ_{CS_2} на выходе из осадительной ванны доходит до 20 и выше благодаря увеличению содержания ZnSO₄ (80—90 г/л) и введению модификаторов. Наконец, использование очень «мягких» осадительных ванн при формировании полинозных волокон позволяет проводить пластификационную вытяжку волокна с γ_{CS_2} до 30. Итак, еще раз следует подчеркнуть, что очень большое значение имеет скорость ПАП ксантогената целлюлозы в гидратцеллюлозу. Регулирование кинетики этого процесса является одним из способов направленного регулирования надмолекулярной структуры и свойств волокон.

Таким образом, приведенные данные наглядно иллюстрируют связь ПАП целлюлозных макромолекул с изменениями ее надмолекулярной структуры и комплекса физических и физико-механических характеристик целлюлозных препаратов. Необходимо подчеркнуть, что, в свою очередь, изменения надмолекулярной структуры целлюлозы существеннейшим образом влияют на характер ее ПАП (степень замещения, кинетику процесса и т. д.).

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Х. Разигов, Э. Д. Тягай, В. И. Садовникова, Х. У. Усманов. Высокомол. соед., **A10**, 188 (1968).
2. К. Х. Разигов, Э. Д. Тягай, В. И. Садовникова. Kinetics and Mechanism of Polyreactions, v. 5. Budapest, Preprs, 1969, p. 109.
3. К. Х. Разигов, Э. Д. Тягай, В. И. Садовникова, Х. У. Усманов. Высокомол. соед., **A11**, 1717 (1969).
4. К. Х. Разигов, Э. Д. Тягай, П. П. Ларин, Х. У. Усманов. Высокомол. соед., **A9**, 393 (1967).
5. К. Х. Разигов, Э. Д. Тягай, Т. Сайдалиев, Ю. Т. Ташпулатов, Х. У. Усманов. Высокомол. соед., **B10**, 487 (1968).
6. К. Х. Разигов, Э. Д. Тягай, Ю. Т. Ташпулатов, Х. У. Усманов. ЖПХ, **41**, 2706 (1968).
7. G. V. Nikonovich, Kh. U. Usmanov. J. Polymer Sci., **A1**, N 9, 3245 (1971).
8. G. V. Nikonovich, S. A. Leontjeva, Kh. U. Usmanov. Preprints Sci. Papers. Intern. Symp. Macromol. Chem. A.II.1. Toronto, 1968.
9. Г. В. Никонович, С. А. Леонтьева, Х. У. Усманов. Высокомол. соед., **10**, 2682 (1968).
10. Г. В. Никонович, С. А. Леонтьева, В. П. Шаткина, Х. У. Усманов, А. А. Адылов, Ю. Т. Ташпулатов. Высокомол. соед., **7**, 2132 (1965).
11. G. V. Nikonovich, N. D. Burhanova, H. U. Usmanov. Cell. Chem. Technol., **6**, N 2, 159 (1972).
12. G. V. Nikonovich, S. A. Leontjeva, N. D. Burhanova. Cell. Chem. Technol., **2**, N 3, 231 (1968).
13. Г. В. Никонович, Н. Д. Бурханова, Х. У. Усманов. Хим. волокна, № 3, 34 (1969).

О НЕКОТОРЫХ ПРОБЛЕМАХ В ОБЛАСТИ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Известно, что методы модификации полимеров широко используются в промышленности пластических масс, эластомеров, резин, волокон и лаков. В последние годы эта проблема приобрела огромное значение [1], и в ее разрешении принимают участие специалисты различных направлений¹. Актуальность модификации вытекает, очевидно, из того положения, что индивидуальные (чистые) полимеры и сополимеры различных типов являются, как правило, лишь начальной стадией формирования конечного полимерного продукта и должны быть одним из методов модификации превращены в технически приемлемую для переработки многокомпонентную систему — полимерный материал, пластическую массу. Кроме того, модификация всегда предусматривает целенаправленное изменение (улучшение) комплекса первоначальных свойств высокомолекулярных соединений. Модификация может осуществляться за счет химических, структурных (физических) или физико-химических превращений.

Химическая модификация (имеются в виду полимераналогичные превращения, различные формы сополимеризации и поликонденсации, формирования привитых полимеров и блок-сополимеров, механо-химические и радиационные процессы, сшивание цепей полимеров и т. п.), строго говоря, является методом образования новых химических полимерных соединений, которые затем в свою очередь часто нуждаются в модификации. Поэтому химическую модификацию целесообразно рассматривать как самостоятельный процесс химических превращений и не связывать с общим понятием модификации.

Классическими методами модификации являются физико-химическая, связанная с регулированием стерических эффектов и межмолекулярного взаимодействия в многокомпонентных системах, и структурная (физическая), осуществляемая за счет регулирования характера, размера и ориентации надмолекулярных образований [2].

Физико-химическая модификация осуществляется введением в полимеры или сополимеры специальных добавок: наполнителей, пластификаторов молекулярного и структурного типа, поверхностно-активных веществ, совмещения с олигомерными и полимерными продуктами и т. п.

Структурная модификация полимеров имеет место при механической ориентации сферолитных структурных образований, поверхностной структурной ориентации (имеется в виду, например, эффект подложек), при течении (переработке), введении в систему очень малых доз тонкодисперсных структурообразователей и т. д.

Постепенно разрабатываются, открываются новые оригинальные методы модификации. Известно, например, что путем специальной, строго регулируемой термической обработки, т. е. частичного разложения — пиролиза в бескислородной среде некоторых синтетических смол, целлюлозы, искусственных волокон и т. п., удастся получить ряд углеграфитных материалов, среди которых особое место, по-видимому, принадлежит стеклоуглероду, обладающему очень высокой механической прочностью, теплостойкостью, химической стойкостью и газонепроницаемостью [3]. Возможно, структура образующихся блоков подобна структуре сетчатых полимеров, однако однозначного суждения о структуре этих материалов пока нет.

¹ Настоящий сборник, стр. 201.

Вероятно, значительный интерес как метод модификации композиционных материалов в процессе переработки представляет высокочастотный подогрев [4, 5]. Особенно он эффективен, как показали опыты, не только для реактопластов, но и для систем полярный полимер—пластификатор на стадии смешения компонентов. В этом случае наблюдается существенное улучшение диэлектрических и прочностных характеристик и повышается устойчивость полимерного материала при старении и воздействии агрессивных сред. Наблюдаемые эффекты связаны, по-видимому, с более равномерным распределением пластифицирующих добавок в связи с переформированием надмолекулярных образований в результате быстрого и равномерного прогрева всего блока полимерного материала в условиях постоянно меняющегося знака заряда электрического поля.

Поверхностное химическое воздействие, металлизация, электрические разряды и ультразвуковая обработка полимеров как методы модификации могут быть перспективными, но они мало изучены.

Несомненно, большую ценность должны иметь комплексные методы модификации, дополняющие и усиливающие общий эффект модификации (например, сочетанием пластификации, наполнения, высокочастотного подогрева и ориентации полимерного материала; или совмещения жесткоцепных полимеров с эластичными с последующей пластификацией биполимерных систем молекулярными добавками). Перспективна также модификация полимеров смесями пластификаторов, олигомеров и эластиков.

Интересны предложения по модификации природных высокомолекулярных соединений (например, волокон). Кроме весьма эффективных методов прививки, полимераналогичных превращений, процессов дубления, бакелизации и т. п. делается попытка осуществить модификацию растительных волокон спелой древесины еще в процессе жизнедеятельности дерева путем введения в надрезы специальных модификаторов-красителей или через корневую систему небольших концентраций специальных водорастворимых питательных веществ-модификаторов, содержащих некоторые микроэлементы.

Бурное развитие техники выдвигает проблему создания новых типов полимерных материалов с комплексом свойств, которыми не обладают известные ныне пластики. Эту проблему, вероятно, нельзя разрешить только синтезом новых элементоорганических полимеров. Только аргументированный выбор методов модификации позволит максимально полно раскрыть потенциальные возможности новых полимеров и ускорить процесс их внедрения в народное хозяйство.

При модификации стремятся в первую очередь получить полимерные материалы менее хрупкие, упругоэластичные, вибро- и ударопрочные и перерабатываемые в изделия обычными методами.

Вполне очевидно, что при выборе методов модификации необходимо учитывать не только молекулярную, но и надмолекулярную организацию полимеров, знать этапы образования и распада структур. Это, как правило, заставляет исследователей индивидуально подходить к выбору методов модификации отдельных полимеров.

Следует отметить, что модифицируя полимеры, в ряде случаев удается не только изменить в нужном направлении свойства, но и получить ценные сведения о молекулярной и надмолекулярной структурах самих полимеров. Такие возможности представляет, в частности, модификация полимеров методом пластификации.

Известно, что простейшие эмпирические приемы модификации природных высокомолекулярных соединений — битумов, смол, шерсти, шелка, растительных волокон — применялись еще в глубокой древности. Появление первых искусственных пластиков неизбежно потребовало разработки приемов их модификации. Не получили бы полезного применения в технике линозин, нитраты целлюлозы, натуральный каучук и другие полимеры без их рационального модифицирования.

Долгое время чисто эмпирический подход к проблеме модификации был характерным явлением. Лишь применение для изучения закономерностей свойств полимеров и закономерностей модификации новейших методов исследования позволило существенно повысить роль и значение методов модификации.

Учитывая широту проблемы модификации и наличие обширной литературы по химической, структурной и некоторым разделам физико-химической модификации далее рассматривается модификация полимеров методом пластификации, совмещения с олигомерными продуктами и эластичками.

Благодаря исследованиям советских ученых — В. А. Каргина, С. Н. Журкова, П. В. Козлова, А. А. Тагер, Г. Л. Слонимского, Седлиса, Ю. М. Малинского, С. П. Папкова, Т. И. Соголовой, П. Штаркмана и др. — в области пластификации полимеров получены существенно новые результаты теоретического и прикладного характера. Установлены важные закономерности и правила равных мольных долей [6], равных объемов [7], молекулярной и структурной пластификации [8], эффект малых добавок [9, 10], влияние химической структуры пластификаторов [11, 12] и ряд других. Значительно продвинулась вперед проблема модификации жесткоцепных полимеров олигомерными и полимерными добавками, где следует отметить работы Г. Л. Слонимского, А. А. Берлина, М. С. Акутина, В. Е. Гуля, В. Н. Кулезнева, И. И. Перепечко и др. Полимерные модификаторы (смолы) в малых дозах успешно могут быть использованы для модификации резиновых смесей. Существенный вклад в изучение проблемы пластификации сделали и зарубежные авторы — Юберейтер, Фуосс, Каниг, Алфрей, Джексон, Тиниус и др. Однако в области пластификации полимеров имеются и нерешенные вопросы теоретического и прикладного плана, которые на наш взгляд сводятся к следующему:

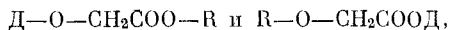
- 1) проблемы синтеза и применения новых типов негорючих молекулярных и структурных пластификаторов, хорошо совместимых с полимерами;
- 2) синтез нелетучих антипластификаторов, хорошо совместимых с полимерами различных типов;
- 3) совершенствование методов модификации жесткоцепных полимеров олигомерными и полимерными добавками с целью создания ударопрочных и устойчивых при старении многокомпонентных систем;
- 4) разработка методов пластификации и набора пластификаторов для сополимеров всех типов;
- 5) изучение особенностей пластификации сетчатых полимеров;
- 6) изучение особенностей пластификации биполимерных систем (например, полимер-эластик) молекулярными и структурными пластификаторами;
- 7) исследование влияния пластифицирующих добавок на другие компоненты многокомпонентных систем (наполнители, стабилизаторы и др.);
- 8) исследование особенностей течения расплавов систем полимер — пластификатор и полимер — полимер;
- 9) разработка способов получения пластификаторов на базе более доступного сланцевого сырья;
- 10) изучение устойчивости во времени, при старении и эксплуатации и разработка методов стабилизации пластифицированных систем;
- 11) изучение эффективности действия смесей пластификаторов на линейные полимеры.

Названные выше, как нам кажется, основные проблемы в области пластификации полимеров в настоящее время успешно решаются рядом авторов. Остановимся лишь на некоторых работах по модификации полимеров, выполненных при участии автора.

Осуществлен [13—15] синтез пластификаторов ряда сложных эфиров α -(1,1,1-трихлорметил)бензилового спирта моно- и дикарбоновых кислот.

В данном случае заслуживает внимания негорючесть пластификаторов, доступность исходных компонентов, простота методики синтеза и хорошая совместимость с поливинилхлоридом (ПВХ) и другими хлорсодержащими полимерами. Пластифицированные системы этого типа имеют высокий уровень эксплуатационных свойств; изучая свойства этих пластифицированных систем с различной длиной углеводородных радикалов можно четко наблюдать переход от молекулярного механизма пластификации к структурному.

В качестве негорючих пластификаторов полярных полимеров могут быть рекомендованы также фосфор хлорорганические соединения — β , β' -дихлоризопропиловые эфиры некоторых алкилфосфорных и фосфиновых кислот, полученных в Институте органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского филиала АН СССР. Осуществлен также синтез нелетучих, хорошо совместимых с хлорсодержащими и другими полярными полимерами пластификаторов — *o*- и *n*-дифениловых эфиров гликолевых кислот общей формулы



где D — остаток *n*-оксидифенила и R — ароматический или алифатический радикал.

Имеющиеся в составе молекул полярные сложноэфирные группировки обеспечивают хорошую совместимость пластификаторов с полярными полимерами. Наличие двух и более ароматических ядер придает полимерным композициям повышенную термостабильность и высокий уровень прочностных свойств. Следует отметить также доступность сырья (хлоруксусная кислота, тионилхлорид, спирты, фенолы и *n*-оксидифенил) и сравнительную простоту методики получения пластификаторов нормального и изомерного строения.

Синтезирован [46, 47] ряд олигомерных уретанов, хорошо совместимых с ПВХ пластификаторов, по реакции поликонденсации диизоцианатов с гликолями. Реологические исследования при различных концентрациях олигомеров и напряжениях сдвига показали, что уже при малых дозах добавок (1—2 вес.%) наблюдается резкое снижение эффективной вязкости, что связывается с явлением структурной пластификации. Снижение вязкости существенно облегчает переработку полимерной массы в изделия. В точке минимума эффективной вязкости наблюдается максимальная прочность. Результаты других исследований подтверждают обнаруженный эффект. Учитывая доступность сырьевых ресурсов, применение олигоуретанов в качестве модификаторов ПВХ представляется весьма целесообразным.

Известно, что фторсодержащие эластомеры имеют уникальные свойства: они сочетают высокую термостойкость и негорючесть со стойкостью к действию разнообразных растворителей, масел и топлива. Применение фторкаучуков СКФ-32 и СКФ-26 для модификации стабилизированных полимеров представляет особый интерес при получении негорючих высококачественных пленок. Проведенные динамические механические исследования показали [48], что в области температур 70—90° С наблюдается основной максимум механических потерь, обусловленный увеличением сегментальной подвижности исследуемого полимера — поливинилхлорида. Этот максимум проявляется при более низкой температуре, чем для немодифицированного полимера, благодаря пластифицирующему эффекту фторкаучука. При совмещении ПВХ с фторкаучуками наблюдается существенное повышение (в 6—7 раз) удельной ударной вязкости в области концентраций 5—15 вес.% добавки.

Вместе с тем бинарные полимерные системы (БПС) типа поливинилхлорид — фторкаучук вследствие ограниченной совместимости жесткоцепных полимеров с каучуками обладают недостаточной эластичностью, и повышение их эластичности представляет несомненный интерес. Влияние

молекулярных пластификаторов на свойства БПС и на совместимость компонентов мало изучено. Наши данные [19] свидетельствуют о том, что пластификатор, введенный в равных мольных долях в чистый ПВХ и в БПС, оказался более эффективным по отношению к последним. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что в присутствии пластификатора облегчается образование переходных слоев на границе раздела поливинилхлорид — каучук, свободный объем частично насыщается пластификатором, носительная доза жесткоцепного полимера уменьшается, переходные слои и весь блок полимерной массы становятся более эластичными. Можно сделать вывод, что бинарные полимерные системы существенно могут быть улучшены введением третьего компонента — пластификатора.

Известно, что поликарбонат относится к полимерам, обладающим рядом уникальных свойств. Необычная жесткость этого полимера, а также высокая вязкость расплава обусловлены сильным межмолекулярным взаимодействием, а также заторможенностью вращения ароматических колец относительно центрального атома углерода элементарного звена поликарбоната. Малая скорость протекания релаксационных процессов приводит к склонности изделий из поликарбоната к растрескиванию, жесткости и невозможности получения эластичных пленок. Пластификация поликарбоната молекулярными пластификаторами неэффективна.

В работе [20] изучалась возможность модификации поликарбоната (дифлон Л-2) высокомолекулярными добавками — фторкаучуком СКФ-26, полипропиленом, полиэтиленом низкой и высокой плотности, сополимером этилена с пропиленом, полиизобутиленом и полистиролом. Совмещение компонентов проводилось методом термопластификации на микровальцах при 200—210° С. Содержание второго компонента изменялось от 0 до 10 вес. %. Были изучены физико-механические, термомеханические и реологические свойства полученных пленок. Установлено, что малые дозы (0,5—1 вес. %) большинства полимеров-модификаторов снижают эффективную вязкость полимера, выполняя функцию поверхностно-активного вещества.

По влиянию на температуру стеклования модификаторы можно разделить также на две группы: снижающие и повышающие температуру стеклования. Такое поведение можно отнести за счет различного изменения доли свободного объема поликарбоната при введении полимеров-модификаторов. Интересен тот факт, что во всех случаях относительное удлинение повышается примерно в 5 раз, что связано с введением модификаторов, имеющих более гибкие молекулы, чем молекула основного полимера.

Большой интерес представляет разработка методов пластификации и подбора пластификаторов для сополимеров. На примере сополимеров винилхлорида с винилацетатом показано [21], что введение одинакового количества молекулярного пластификатора — диоктилфталата в сополимер, содержащий до 25% винилацетатных групп, наблюдается понижение, а затем некоторое возрастание температуры стеклования, хотя ее изменение для чистых сополимеров носит линейный характер. Центр минимума является точкой инверсии, где происходит смена механизма пластификации, т. е. на сополимеры до точки минимума диоктилфталат действует по молекулярному механизму, а на сополимеры с большим содержанием винилацетатных групп — по структурному.

При пластификации полимеров мы всегда имеем дело с многокомпонентными системами, и каждый компонент может оказывать определенное влияние на основу — полимер. Так, например, в условиях переработки известно, что пластификаторы могут определенным образом влиять на стабильность полимера. В его присутствии переработка существенно облегчается, в результате чего достижимы более высокие температуры и давления.

Для упрощения технологии получения многокомпонентных систем желательно иметь универсальные добавки, выполняющие в полимерных

системах несколько функций и обладающие незначительной летучестью и миграционной способностью. Предварительные опыты показали, что некоторые изоцианураты могут выполнять функции обычных пластификаторов, одновременно стабилизируя хлорсодержащие полимеры [22]. Применение изоциануратов в качестве модификаторов ПВХ облегчает, кроме того, переработку и значительно улучшает качество изделий.

В ряде случаев для достижения заданного уровня эксплуатационных свойств полимеры пластифицируют эмпирически подобранными смесями пластификаторов. Изучение эффекта действия смесевых пластификаторов на поливинилхлорид, проведенное на примере α -(трихлорметил)-бензилкаприната и диоктилфталата [23] показало, что свойства пластифицированных систем на основе данных смесей пластификаторов не подчиняются правилу аддитивности и здесь часто проявляется ярко выраженный синергический эффект пластификации, оцениваемый, например, по снижению температуры стеклования полимера.

Приведенные данные являются примером эффективности решения некоторых задач в области пластификации полимеров. Крупные работы в этой области проводятся и в других научных и учебных заведениях Советского Союза.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин. Основные проблемы науки о полимерах. М., «Наука», 1969.
2. Т. И. Соголова. Механика полимеров, 3, 395 (1972).
3. В. Д. Чеканова, А. С. Фиалков. Успехи химии, 40, 5, 777 (1971).
4. В. И. Санникова, Е. М. Орлова, В. А. Воскресенский. Изв. вузов, химия и хим. технология, 24, 936 (1971).
5. В. И. Санникова, Р. Г. Тимергалеев, Е. М. Орлова, В. А. Воскресенский. Колл. ж., 34, 245 (1972).
6. С. Н. Журков, Р. И. Лерман. ДАН СССР, 47, 109 (1945).
7. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский. ДАН СССР, 73, 936 (1950).
8. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Ананьева. ДАН СССР, 135, 357 (1960).
9. Б. А. Догадкин, Д. Л. Федюкин, В. Е. Гуль. Колл. ж., 19, 287 (1957).
10. Е. И. Абрамова, В. И. Андреев, В. А. Воскресенский. Изв. вузов, химия и хим. технология, 8, 655 (1965).
11. А. А. Тагер, А. И. Суворова, Л. Н. Голдырев, В. И. Есафов, В. Л. Берестова. Высокомогл. соед., 4, 83, 807 (1962).
12. В. А. Воскресенский, С. С. Шакирзянова, В. А. Быльев. Изв. вузов, химия и хим. технология, 5, 322 (1962).
13. Е. А. Резник, В. А. Воскресенский. Авт. свид. 249614 (1967); Бюлл. изобр., № 25, 67 (1969).
14. Е. А. Резник, И. Н. Дементьева, М. Ш. Ягфаров, В. А. Воскресенский. Высокомогл. соед., Б12, 538 (1970).
15. Е. А. Резник, В. А. Воскресенский. Изв. вузов, химия и хим. технология, 15, 1395 (1972).
16. Г. Г. Ушакова, Ф. А. Голикова, В. С. Ионкин, В. А. Воскресенский. Изв. вузов, химия и хим. технология, 15, 1857 (1972).
17. В. А. Воскресенский. Успехи химии, 40, 142 (1971).
18. Р. С. Киселева, Р. Г. Тимергалеев, Э. Ф. Губанов, В. С. Ионкин, Ю. В. Зеленов, В. А. Воскресенский. Высокомогл. соед., Б13, 408 (1971).
19. В. И. Корчагина, Е. М. Орлова. Тезисы XVIII конференции по молекулярным соединениям. М., «Наука», 1973, стр. 243.
20. Э. И. Пагуманова, В. С. Ионкин, Н. А. Искачкин, В. А. Воскресенский. Изв. вузов, химия и хим. технология, 15, 1403 (1972).
21. Г. В. Колпакова, Э. Ф. Губанов, Л. Я. Ченборисова, Б. Ф. Теплов, Ю. В. Овчинников, В. А. Воскресенский. Изв. вузов, химия и хим. технология, 16, 279 (1973).
22. М. Х. Гиниятуллин, Р. Г. Тимергалеев, В. Г. Бортников, В. А. Воскресенский. Изв. вузов, химия и хим. технология, 15, 1387 (1972).
23. Е. А. Резник, Р. Г. Тимергалеев, В. А. Воскресенский. Изв. вузов, химия и хим. технология, 14, 767 (1971).

ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Г. Л. Слонимский

ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОЙ ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ

За последние годы в Советском Союзе всесторонне развивалась физика полимеров. Следует отметить, что это развитие шло во всех направлениях и охвачены были все разделы как феноменологической, так и структурной физики, которые имели хоть какое-то отношение к полимерам.

В области механики полимеров развилась теория релаксационных явлений. Изучались закономерности течения расплавов, механические свойства растворов полимеров, т. е. то, что в точном смысле слова обозначается термином «реология полимеров». Исследовались акустические и ультразвукоакустические свойства полимеров, закономерности трения полимерных тел: полимера о полимер, полимера о непolyмерное тело; закономерности адгезии и другие механические проблемы. Интересно, что все эти исследования проводились в возможно более широком температурном интервале, а из всей истории развития физики полимеров известно, что чем шире температурный интервал исследования какого-либо свойства, тем глубже удастся проникнуть в его физическую сущность.

В области теплофизики за последнее время также развернулся очень широкий фронт работ в разных научных центрах Советского Союза. В Москве, Ленинграде, Казани и других научных центрах изучаются отдельные теплофизические характеристики разных полимеров, а в отдельных случаях более глубоко — конкретные полимеры, поскольку для ряда практических задач необходимы знания их тепловых характеристик. В других случаях исследуются систематические ряды полимерных веществ с целью установления зависимостей тепловых свойств полимеров от их строения.

Большой размах получили работы по изучению теплот различных превращений в полимерах — не только обычных превращений, какими являются кристаллизация и плавление, но и самых разных процессов структурных превращений в полимерах. Широко развернулись и ранее проводившиеся термодинамические исследования полимеров. Наряду с продолжением глубоких термодинамических исследований растворов полимеров появились многочисленные работы по исследованию термодинамики деформации полимеров.

В области электричества и магнетизма, включая сюда, естественно, и оптику, в последние годы особенно широко были представлены разные направления исследований. Наряду с исследованием диэлектрических, фотоупругих и полупроводниковых свойств полимеров, которые изучались и раньше, но теперь исследуются с гораздо большей точностью и на большом числе объектов, очень сильно развилось применение разнообразных структурно-физических методов исследования. В той или иной форме за эти годы в исследованиях структурных полимеров были использованы все

дифракционные методы, электронная микроскопия во всех ее формах, ЯМР, ЭПР, радиотермолюминесценция, эффект Мёссбауэра и многие другие современные методы физических исследований. При этом изучались полимеры всех известных химических классов и во всех физических состояниях: в кристаллическом и аморфных состояниях — стеклообразном, высокоэластическом и вязко-текучем; изучались растворы полимеров, смеси полимеров, студни полимеров и пластифицированные, наполненные сложные полимерные системы.

Одного этого беглого перечня достаточно, чтобы убедиться в развешивании за последние годы чрезвычайно широкого и разностороннего комплекса физических исследований структуры и свойств полимеров.

Следует подчеркнуть, что все эти исследования велись по существу по трем главным направлениям:

1) чисто феноменологические исследования, задача которых — установить важнейшие закономерности (желательно количественные, хотя в некоторых случаях приходилось ограничиваться и качественными);

2) чисто структурные исследования с целью изучения того или иного структурного образования в полимерах, причем обычно исследователи, к сожалению, мало интересовались связью своих структурных исследований со всем остальным комплексом физических свойств полимеров;

3) комплексные исследования — направление, которому безусловно принадлежит основное место в будущей физике полимеров. К ним относятся работы, посвященные выяснению связей между химическим строением макромолекул, надмолекулярной структурой полимерного тела, образованного из этих макромолекул, и физическими его свойствами, и, в первую очередь, механическими свойствами, поскольку именно они в подавляющем большинстве случаев определяют практическое применение полимерных материалов.

В настоящее время можно уверенно сделать вывод, что физика полимеров стала самостоятельной неотъемлемой частью науки о полимерах, тесно связанной с другими ее частями — химией и технологией полимеров.

Однако следует особо отметить, что формированию физики полимеров, как единой науки, серьезно мешает мелкомасштабность исследований. Дело в том, что в очень многих научных физических исследованиях решаются лишь отдельные мелкие физические вопросы. Они могут иметь большое значение для конкретного прикладного вопроса, но в плане развития физики полимеров как науки, которая могла бы на основе общих закономерностей определить пути оптимального применения полимерных материалов в промышленности, такие отдельные работы большой роли не играют. Постепенное накопление сведений, которое происходит в результате выполнения таких работ, создает, конечно, определенный базис для обобщения, но этот путь очень затяжной и трудный.

В другой группе работ, по существу, нет задач, вытекающих из развития физики полимеров. В этих работах лишь демонстрируются возможности того или другого физического метода при его применении к полимерному телу.

Обе группы исследований сами по себе очень нужны, и они вполне оправданы на первых шагах развития новой области науки. Но в наше время уже не нужно доказывать, что физические методы могут быть полезно использованы для исследования полимерных тел. Пора переходить к более крупным физическим исследованиям комплексного характера. Эти исследования должны быть всесторонними и должны быть направлены на решение крупных научных проблем. Это означает, во-первых, необходимость кооперации разных физических методов при исследовании одного и того же объекта. Очень плохо, например, когда для одного полимера производятся лишь рентгеноструктурные исследования, а, предположим, теплофизические исследования проводятся вообще на полимере другого химического строения. Только при комплексном исследовании одного и того же

объекта разными физическими методами можно ожидать глубоких результатов, проникновения в сущность физических явлений. Во-вторых, комплексность исследований означает и необходимость кооперирования усилий специалистов разных профилей и необходимость и при том не только разных физических профилей, но совершенно разных отраслей науки, а именно усилий физиков, химиков, технологов. Только соединение таких трех подходов в одно целое, как показывает прошлое и как естественно вытекает из сложности проблемы, только при соединении сил этих трех крупнейших частей полимерной науки можно ожидать и крупного продвижения как в теоретическом, так и в прикладном направлениях одновременно.

Естественно возникает вопрос, на каких проблемах нужно сосредоточить внимание, какие проблемы являются перспективными. Это, конечно, дискуссионный вопрос, но эти проблемы, очевидно, вытекают из двух источников: во-первых, из логики развития самой физики полимеров как науки, и, во-вторых, из возникающих потребностей общего технического прогресса. Любопытно, как это четко будет видно из дальнейшего, что проблемы, вытекающие из этих двух источников по существу являются совпадающими. Именно это делает их чрезвычайно перспективными. Рассмотрим некоторые из них.

За последние годы химики научились синтезировать очень много полимеров совершенно новых классов. Если лет 20 назад все думы исследователей в основном были направлены на гибкоцепные полимеры и лишь иногда на жесткоцепные (целлюлозу), то в настоящее время изучаются многие классы жесткоцепных полимеров. Можно, например, упомянуть очень интересный класс лестничных жесткоцепных полимеров, которые пока мало изучены физиками.

Созданы линейные полимеры с макромолекулами разной степени гибкости (от очень гибких до полностью жесткоцепных), причем различные степени гибкости реализуются разными путями как за счет различных высот внутреннего барьера вращения (в гомополимерах), так и за счет блок-сополимеризации очень жестких, полужестких и очень гибких отрезков.

Синтезированы разные классы разветвленных полимеров, макромолекулы которых содержат короткие и длинные, регулярно и нерегулярно расположенные ответвления. Эти разветвленные полимеры очень часто находят практическое применение, и, кроме того, они представляют и общий научный интерес.

Наконец, очень большое значение имеет класс сетчатых полимеров, причем здесь также имеется огромное разнообразие типов. Двадцать лет тому назад, когда говорили о сетчатых полимерах, то имели в виду систему хаотически расположенных линейных макромолекул, соединенных в сетку хаотически расположенными узлами. Сегодня можно говорить о разных классах сеток. Существуют сетки с регулярно расположенными узлами, сетки с узлами простого и сложного строения. Разные типы сетчатых полимеров подробно рассмотрены в докладе К. А. Андрианова.

К сожалению, существует лишь теория для описания поведения систем более или менее гибких макромолекулярных цепей, а также образованных из них хаотических сеток; хотя и она находится в очень и очень незавершенном состоянии. А вот вопрос о связи химического строения главной цепи самих макромолекул и их ответвлений, узлов, строения сеток или, иными словами, о связи химического строения макромолекулярных образований с характеристиками элементов надмолекулярной структуры, а также вопрос о связи тех и других с формированием комплекса физических свойств полимерных тел, — эти вопросы только чуть-чуть затронуты для гибких линейных цепей и недостаточно рассмотрены для других типов полимерных цепей. Совершенно очевидно, что отсюда возникает крупная проблема: создать систематическую теорию физических свойств полимеров для всех типов строения макромолекул, раскрыть общность их

свойств и показать специфические различия отдельных классов. Естественно, что следует развить эту теорию не только на качественной, но и на количественной основе. Может показаться, что это сложно, но, тем не менее, первый шаг сделан. Уже сегодня по химическому строению макромолекулы можно рассчитывать с высокой степенью точности температуру стеклования, плотность и коэффициент теплового расширения аморфных полимеров. Это показывает, что открыт путь, по которому необходимо как можно быстрее продвигаться к тому, чтобы проектировать строение макромолекул заранее, т. е. до синтеза, с тем чтобы синтез приводил к получению полимера, уже приблизительно обладающего необходимыми физическими свойствами. Познавательное и прикладное значение этой очень крупной победы вряд ли нужно пояснять. В связи с ней возникает много других крупных научных задач.

Поскольку физические свойства определяются не только химическим строением макромолекул, но и надмолекулярной структурой тела, то необходимо разобраться в возможных формах надмолекулярной структуры. В настоящее время неизвестно, какие вообще возможны формы надмолекулярных образований и как их следует классифицировать. Для низкомолекулярных кристаллических тел хорошо известна классификация всех возможных типов симметрии и соответствующих им типов кристаллов. Аналогичную систематику надо разработать и в области разнообразия надмолекулярной структуры. Необходимо выяснить, какие формы надмолекулярной структуры возможны в случае того или иного типа строения макромолекулы, той или иной ее гибкости или другой ее особенности. Нужно установить, какие типы надмолекулярной структуры возможны в том или ином физическом состоянии полимера (в кристаллическом, каком-либо из аморфных состояний, в смесях, в композиционных материалах), поскольку введение, например частиц наполнителя, не может не повлиять на возможные формы надмолекулярной структуры. Итак, определение для каждого типа строения макромолекул возможных форм надмолекулярной структуры и их классификация — вот первая из важных задач физики полимеров.

С ней тесно смыкается вторая задача, состоящая в установлении общих законов формирования надмолекулярной структуры. Действительно, надмолекулярная структура полимерного тела формируется при очень разных условиях. Она формируется уже в процессе синтеза макромолекул, когда возникающие макромолекулы агрегируются и образуют ту или иную физическую структуру создающегося полимерного тела. Она формируется и в условиях получения многих полимерных изделий из растворов или из расплавов полимеров. Каковы законы формирования надмолекулярной структуры во всех этих случаях? Ответ на этот вопрос необходимо знать как для развития самой физики полимеров, так и для проведения оптимальных процессов синтеза и переработки полимеров.

К двум упомянутым задачам примыкает и третья задача. Если будет известно, какие типы структур возможны и в каких условиях они возникают, то законно поставить вопрос о том, в каких условиях эти формы надмолекулярной структуры будут превращаться одна в другую, т. е. каковы типы и возможности физических структурных превращений в полимерных телах. Это чрезвычайно важный вопрос, интересный не только для общего развития теории структурных превращений, но и для прикладных целей, поскольку изменение надмолекулярной структуры означает и изменение свойств тела. Следовательно, такие структурные превращения обуславливают нестабильность свойств полимерного тела или приготовленного из полимерного вещества изделия и поэтому чрезвычайно важно знать, как задержать или ускорить эти превращения (в зависимости от того, что практически выгодно).

Говоря о структурных превращениях, мы задеваем чрезвычайно большой и сложный общий физический вопрос. В самом деле, мы привыкли го-

ворить «фазовые превращения в телах», имея в виду переход одной кристаллической формы в другую или кристаллического тела в жидкое, или того или другого в газообразное. Это хорошо, когда мы имеем дело с кристаллическими телами. А как быть с твердыми аморфными телами? Сегодня хорошо известно, что во всех аморфных состояниях полимерных тел существуют те или другие формы надмолекулярных образований. Такие тела, строго говоря, уже не аморфные тела, так как они упорядочены, хотя и не в такой степени, как кристаллические тела. Следовательно, возникает очень серьезный вопрос о том, что собой представляют превращения одних форм упорядоченности структуры аморфного тела в другие формы. Наиболее общим термином в этом случае является, очевидно, термин «структурные превращения». Фазовые же превращения в кристаллических и других телах следует рассматривать как один из частных случаев очень глубокого анализа термодинамического понятия «фаза», понятия «структурное превращение», вообще представлений об изменении упорядоченности частиц, разработки классификации структурных превращений и их закономерностей и т. д. Таким образом, возникает крупнейший теоретический вопрос, имеющий большое значение не только для физики полимерных тел, но для развития физики твердых тел вообще.

Следующая крупная задача физики полимеров вытекает из того, что структурные превращения в полимерных телах могут происходить при разных воздействиях: под действием деформации, всестороннего давления при температурных воздействиях и т. п. Это приводит к проблеме физической модификации полимеров — чрезвычайно важному разделу как с теоретической, так и с прикладной точки зрения. Действительно, на путях физической модификации полимерных тел открывается возможность из одного и того же (по химическому составу и строению) полимерного вещества получать полимерные материалы с различными комплексами свойств. В этой области в настоящее время достигнуты большие успехи и поставлены интересные исследования, которые следует расширить.

Перечисленные задачи физики полимеров естественно следуют из научных соображений общего характера, но они вытекают и из прикладных задач. Такие фундаментальные исследования остро необходимы для разработки научных основ определения оптимальных параметров процессов переработки полимерных материалов в изделия, потому что уже в процессе переработки нужно создавать такие условия для формирования надмолекулярной структуры, чтобы получалась структура, необходимая для обеспечения заданного комплекса свойств готового изделия. Знание возможных форм надмолекулярной структуры, условий их образования и превращений необходимо для оценки технологических свойств полимерных материалов, а также и для оценки поведения готового полимерного изделия в разных условиях эксплуатации.

Таким образом, действительно, развитие общей физической теории полимерных тел и решение важнейших прикладных задач приводят к одним и тем же научным проблемам.

Однако развитие структурной механики и физики полимерных тел требуется не только в структурном аспекте, но и в феноменологическом. Для инженерной механики полимеров нужно знать количественные законы, характеризующие деформацию, прочность и разные другие механические свойства твердых полимеров. Для рациональной переработки полимеров нужно знание количественных законов движения жидких полимерных масс. Незнание этих законов серьезно осложняет развитие машиностроения в области перерабатывающих полимеры машин и развитие новых процессов переработки. Установление упомянутых феноменологических законов является самостоятельной задачей, но, кроме того, оно должно быть теснейшим образом связано с изучением молекулярной и надмолекулярной структур полимерного тела. Такие количественные закономерности деформируемости твердых и жидких полимеров, их прочности и других свойств,

закономерности связи теплофизических свойств полимерных материалов со строением макромолекул и типами надмолекулярной структуры остро нужны для решения крупнейших прикладных задач и, прежде всего, для расчета деталей машин и элементов конструкций, изготовленных из полимеров, для создания новых, более экономичных и высокопроизводительных приемов переработки полимеров в изделия.

Суммируя изложенное, можно сделать вывод, что важнейшей задачей физики полимеров является построение общей количественной структурной теории, а в области механики — теории упругости, текучести и прочности полимерных тел.

Следует рассмотреть несколько подробнее два вопроса из области механики полимеров — релаксационные процессы и процессы разрушения.

Чрезвычайно важно дать точное количественное описание механических релаксационных явлений, физическое понимание которых существенно изменилось. Если раньше думали, что релаксационные процессы в полимерах связаны только с перегруппировками гибких макромолекул, т. е. связывали их с движением сегментов таких гибких макромолекул, то в настоящее время отчетливо видно, что этого крайне недостаточно. Поскольку имеются разные формы надмолекулярной структуры и поскольку эти формы взаимно превращаемы в разных условиях, в том числе и в напряженном полимерном теле, то, следовательно, и механические релаксационные явления должны быть связаны (а теперь известно, что это действительно так) не только с перегруппировкой макромолекул или их частей (если они гибкие), но и с различными типами структурных превращений. Установлено, что полимерное тело нельзя рассматривать как однородное тело, что в силу надмолекулярного строения оно обладает заметно выраженной неоднородностью и, следовательно, возможны внутренние локальные процессы разрушения по элементам контакта структурных образований или разрушение наиболее слабых из таких образований и т. п. Такие процессы микроразрушений также будут влиять, естественно, на напряженное состояние тела и, следовательно, приводить к релаксационным явлениям.

В свое время казалось, что можно описать релаксационные явления набором (спектром) времен релаксации и формально это действительно так. Однако сегодня известны два разных метода количественного описания релаксационных явлений. Один из них — это описание с помощью спектров времен релаксации и других эквивалентных методов. Другой — описание с помощью дробных интегральных операторов. Существенно, что второй метод не предполагает реального существования множества отдельных механизмов, которым первый метод приписывает простейшие экспоненциальные процессы релаксации. Пока неизвестно, какой из этих двух методов имеет физическое обоснование. Возможно, что они являются физически правильными, но для разных классов полимерных систем. Возможно, однако, что эти методы являются в случае полимеров просто различными математическими приемами описания полимеров и не более того. Тогда нужно пользоваться тем из них, математический аппарат которого более удобен применительно к решаемой задаче. Возможно, наконец, что один из них имеет физический смысл, а другой является просто эквивалентным математическим приемом расчета. Выяснение этих вопросов в области теории релаксационных механических процессов является одной из важнейших задач.

В настоящее время установлено, что нелинейные релаксационные явления имеют очень большое значение, однако остается пока неизученным, каково их структурное истолкование и каково их количественное описание.

Если решить все эти вопросы, то можно поставить главный структурно-физический вопрос в области релаксационных явлений: как управлять релаксационными процессами в полимерах? Это означает переход от про-

стого их наблюдения и описания к управлению, что имеет огромное значение, так как релаксационные свойства во многом определяют техническую ценность полимерных материалов (во многих случаях они желательны, но часто и крайне нежелательны). Задача физиков, работающих в области исследования структуры и механических свойств полимеров, — научиться направлять релаксационные процессы в желательную сторону.

Переходя к процессам разрушения полимеров, следует обратить внимание на то, что в настоящее время обнаружено много разных механизмов разрушения полимерных тел. Эти механизмы существенно зависят от физических состояний полимерных тел, и поэтому нельзя ограничиться очень крупными достижениями, которые нам дала теория прочности, основанная на том, что процесс разрушения полимерных тел связан с разрывом отдельных химических связей. Здесь перед физиками, работающими в области прочности полимеров, стоит еще очень большая и сложная проблема учета надмолекулярной структуры, а также различия форм жестких макромолекул.

Таким образом, физика полимеров к настоящему времени сформировалась в самостоятельный раздел науки и опирается на новейшие достижения синтетической химии и современной экспериментальной и теоретической физики. Внутренняя логика развития физики полимеров и технический прогресс поставили перед физикой полимеров крупнейшие проблемы, на которых следует сосредоточить основное внимание физиков-исследователей. Важнейшими из них являются:

1) создание качественной и количественной теории связи химического строения макромолекул, форм надмолекулярной структуры и комплексов физических свойств с целью проектирования синтеза новых полимеров с заданными свойствами;

2) развитие общей теории физического структурообразования и структурных превращений в аморфных и кристаллических полимерах с целью создания приемов управления ими в процессах синтеза и в процессах переработки полимеров в изделия, а также в целях стабилизации надмолекулярной структуры и связанных с ней физических свойств в готовых полимерных изделиях;

3) развитие феноменологической и структурной механики и теплофизики полимеров с целью создания научных основ для расчета процессов переработки, для конструирования изделий из полимеров, для прогнозирования их надежности и долговечности.

В. Н. Цветков

ФИЗИКА ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

При обсуждении проблем, связанных с исследованием полимерных растворов, иногда можно услышать мнение, что в этой области науки уже не осталось фундаментальных задач. При этом указывается, что если изучение концентрированных растворов полимеров полезно для их технической переработки, то в области разбавленных растворов все основные проблемы уже решены и исследователю остаются лишь незначительные «доделки», сводящиеся к решению частных задач, или к выполнению «рутинных» измерений.

Такая точка зрения представляется несостоятельной. Уместно напомнить, что основные представления о строении, конформации и свойствах

молекул высокомолекулярных веществ были получены в свое время на основании изучения их поведения в разбавленных растворах [1—3]. Однако и в настоящее время ситуация остается той же: не следует пытаться понять (и тем более предсказать) физико-механическое, термическое, электрическое и другое поведение полимера без достаточного анализа его структуры *на молекулярном уровне, т. е. без изучения конформационных и динамических свойств его молекул в разбавленных растворах.*

При этом существует обширная и мало изученная область исследования молекулярных структур, выдвигающая ряд новых задач и путей к их решению. Это область жесткоцепных полимеров.

В сущности, необходимость этих исследований диктуется современными задачами синтеза материалов специального назначения и, в первую очередь, материалов с высокой термостойкостью и прочностью [4].

Для получения таких материалов в последнее время весьма широко развивается синтез полимеров на основе цепных молекул, характерной особенностью которых является наличие циклов в цепи, вследствие чего структура этих молекул в большей или меньшей степени близка к «лестничной» или «частично лестничной» [5—8].

Как правило, исследования таких полимеров на молекулярном уровне практически отсутствуют, однако есть все основания ожидать, что молекулярные цепи большинства из них отличаются ограниченной гибкостью, и соответственно относить эти полимеры к разряду жесткоцепных.

Здесь уместно заметить, что в применении к цепным молекулам термин «гибкость» или «жесткость» используется довольно часто, однако при этом в чисто качественном смысле без какого-либо количественного определения этого понятия, в результате чего оно совершенно обесценивается. Поэтому в настоящем сообщении мы прежде всего напомним количественное определение применяемой нами терминологии.

РАВНОВЕСНАЯ ГИБКОСТЬ ЦЕПНОЙ МОЛЕКУЛЫ

В физике полимеров различают два понятия гибкости (и соответственно жесткости) полимерной цепи: гибкость равновесия и гибкость кинетическая.

Суждение о равновесной гибкости (степени свернутости) цепи делается на основании изучения конформаций (размеров и геометрической формы), которые принимают макромолекулы в разбавленном растворе (в θ -растворителе) в отсутствие внешних воздействий (механических, электрических и т. п.).

В качестве количественной меры равновесной жесткости молекулярной цепи нередко используется параметр

$$\sigma = \bar{h}^2 / \bar{h}_f^2,$$

где $\bar{h}^2$ — средний квадрат расстояния между концами цепи в θ -растворителе («невозмущенные размеры»); $\bar{h}_f^2$ — теоретическое значение той же величины при полной свободе (незаторможенности) вращения вокруг валентных связей цепи [9].

Однако параметр σ в применении ко многим из интересующих нас полимеров оказывается непригодным. Действительно, его введение имеет смысл лишь в случае цепных молекул, гибкость которых названа вращением вокруг валентных связей без деформации валентных углов, что не может иметь места у многих жесткоцепных полимеров и, в частности, у молекул с лестничной структурой.

Эффективным и универсальным методом описания конформационных свойств полимерных молекул является модель «персистентной», или «червеобразной», цепи [10] — пространственной линии постоянной, кривизны, а мерой их равновесной жесткости — «персистентная длина» a этой цепи.

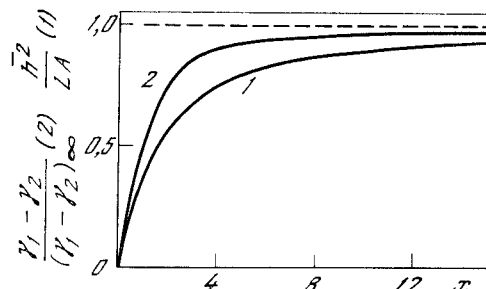
Величина a определяется соотношением:

$$\overline{\cos \theta} = \exp(-L/a),$$

где L — длина отрезка червеобразной цепи, изогнутого так, что косинус угла между направлениями цепи в начале и в конце отрезка в среднем равен $\overline{\cos \theta}$.

Из этого следует, что при $L = a$ угол $\theta = 67^\circ$ и потому цепная молекула длиной a по форме близка к слабо изогнутому стержню. При достаточно большой длине L червеобразная цепь имеет конформацию гауссова

Рис. 1. Зависимость конформации, определяемой отношением $\bar{h}^2/AL$ (1) и оптической анизотропии $\gamma_1 - \gamma_2$ (2) персистентной цепи, от ее приведенной длины $x = L/a$



клубка, в котором длина статистического сегмента Куна [11] $A = 2a$ и $\bar{h}^2 = AL$.

С изменением L от 0 до ∞ отношение $\bar{h}^2/AL$ возрастает от 0 до 1 согласно формуле Порода [10]

$$\bar{h}^2/AL = 1 - (1 - e^{-x})/x, \quad (1)$$

где $x = L/a$, а конформация персистентной цепи меняется от прямого стержня до гауссова клубка, проходя область «полужестких» цепей (рис. 1, кривая 1).

Формуле (1) можно придать также другой вид:

$$\bar{h}^2/M = (\lambda^2 S/M_0) [1 - (1 - e^{-x})/x], \quad (1')$$

где M_0 и M — молекулярные веса мономерного звена и полимера соответственно; S — число мономерных звеньев в сегменте Куна; λ — проекция мономерного звена на направление цепи ($\lambda S = A$).

Согласно персистентной модели, для всякой реальной цепной молекулы существует область молекулярных весов M (область изменения L), где ее конформационные свойства соответствуют свойствам «полужестких» цепей ($\bar{h}^2/AL$ или $\bar{h}^2/M$ изменяется с молекулярным весом), однако эта область M лежит тем выше, чем большую жесткость имеет полимерная цепь. Опыт показывает, что для обычных, гибкоцепных полимеров (для которых $A = 2a$ имеет порядок 20 Å), заметные отклонения от гауссовых свойств [в соответствии с формулой (1)] начинаются лишь в области олигомеров, т. е. при значениях $M < 10^4$, причем экспериментальное фиксирование этих отклонений путем непосредственных измерений $\bar{h}^2$ не удается и требует применения более чувствительных методов (двойное лучепреломление в потоке) [12–14].

Напротив, для цепных молекул, жесткость которых соответствует значению $A > 100$ Å, отклонения от свойств гауссова клубка (уменьшение $\bar{h}^2/AL$ с уменьшением M) можно отчетливо наблюдать уже в области молекулярных весов 10^5 и ниже, используя технику непосредственного измерения $\bar{h}^2$ [15]. Последнее обстоятельство имеет для нас принципиальное значение, так как позволяет разделять полимеры на гибкоцепные и жесткоцепные, относя к последним те из них, молекулы которых в области $M > 10^4$ отчетливо ведут себя в растворах как «полужесткие» цепи (см. рис. 1). Обычно этому соответствуют значения

$A > 100 \text{ \AA}$. Введение этого критерия равновесной жесткости оправдывается опытом, поскольку классифицированные таким образом жесткоцепные полимеры обнаруживают ряд характерных свойств (некоторые можно назвать уникальными), резко отличающих их от гибкоцепных полимеров.

СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Весьма важной задачей конформационного анализа полимеров является установление и изучение возможных механизмов, определяющих равновесную жесткость их молекулярных цепей.

Одним из таких механизмов (к которому чаще всего обращаются в литературе [16, 17]) может быть взаимодействие боковых радикалов цепи. Имеющийся экспериментальный материал показывает, что увеличение размеров боковых замещающих групп хотя и приводит к некоторому возрастанию жесткости основной цепи, однако этот эффект незначителен [18, 19]. Систематические данные по этому вопросу были получены при исследовании конформационных свойств «гребнеобразных» молекул [19]. В качестве таковых были использованы полиалкилакрилаты и полиалкилметакрилаты с длинами боковых цепей от C_1 (метакрилат) до C_{18} (октадецилакрилат) [20, 21]. С удлинением боковой алкильной группы жесткость основной цепи несколько возрастает и для высших гомологов в 2—3 раза превосходит жесткость полиметилакрилата (или метакрилата).

Однако такое увеличение жесткости основной цепи недостаточно для появления у молекул свойств, характерных для жесткоцепных полимеров. Методами оптической анизотропии можно показать [19, 20], что ориентационная упорядоченность и равновесная жесткость боковых цепей значительно больше, чем основных. Последний эффект (вызванный взаимодействием боковых групп) значительно резче проявляется в молекулах, боковые группы которых, имея цепное строение, кроме того, способны к образованию жидкокристаллической фазы — в полифенилметакриловых эфирах алкоксибензойных кислот. Хотя и у этих молекул жесткость основной цепи лишь в 2—3 раза превосходит жесткость типичных гибкоцепных полимеров, однако в их боковых цепях возникает весьма совершенный ориентационный порядок, приводящий к появлению у этих полимеров уникальных «кристаллоподобных» свойств [22].

Дальнейшее удлинение боковых цепей (до нескольких десятков и даже сотен углеродных атомов) в гребнеобразных молекулах может увеличить жесткость основной цепи до появления у молекул свойств, характерных для жесткоцепных полимеров. Подобная ситуация осуществляется у молекул графт-полимеров метилметакрилат — стирол [23].

Другой (и притом более эффективный) способ увеличения жесткости молекулярной цепи состоит в ее циклизации и соответственном уменьшении вращения вокруг валентных связей. Классическим примером жесткоцепных полимеров являются эфиры целлюлозы, молекулярные цепи которых построены из глюкозидных циклов. По данным разных авторов [15, 19, 24—27], длины сегментов различных производных целлюлозы лежат в пределах 150—250 $\text{\AA}$, т. е. соответствуют равновесной жесткости жесткоцепных полимеров. Эти данные подкрепляются теоретическими расчетами конформаций полисахаридов [19, 24, 28, 29].

Введение циклов в основную цепь молекул синтетических полимеров также может увеличивать их жесткость, однако лишь в том случае, если циклы не разделены существенным числом связей, допускающих вращение. Так, жесткость цепи поликарбоната, содержащего, кроме фенильных колец, связи $C-O$, практически не отличается от жесткости типичных гибкоцепных полимеров [13, 29]. Но жесткость молекулярных цепей полималеиминов [30] и полиаценафтилена [31], где половина всех единичных связей «зациклизована» («полулестничная» структура), вдвое превосходит равновесную жесткость обычных гибкоцепных полимеров.

Для резкого увеличения жесткости молекулярной цепи необходима практически полная ее циклизация, в результате которой структура молекулы становится «лестничной». Хорошо растворимые лестничные полимеры с широкой гаммой молекулярных весов были синтезированы на основе двухтяжевых силоксановых цепей, обрамленных алифатическими и ароматическими боковыми группами [32]. Подробное исследование физических свойств их растворов [33] показало, что молекулы этих полимеров являются жесткоцепными. Соответствующие им длины сегментов достигают нескольких сотен ангстрем и могут зависеть не только от строения боковых групп, но также и от условий синтеза. Последнее означает, что известную роль в гибкости их молекулярных цепей может играть дефектность лестничной структуры.

Однако основным механизмом гибкости молекул лестничных полимеров являются деформация валентных углов и связей их двухтяжевой «решетки» в процессе ее тепловых колебаний. Следует подчеркнуть, что этот механизм гибкости существенно отличается от действующего в линейных полимерах, где молекулярная цепь изгибается за счет внутренних вращений вокруг валентных связей без деформации валентных углов. Поэтому если конформационный анализ гибкоцепных молекул разработан достаточно подробно [16, 17], то теории конформаций и гибкости молекул лестничных полимеров нет, и этот вопрос настоятельно требует разработки.

К еще более жестким полимерным структурам может привести резонансное взаимодействие (сопряжение) в цепи. Значительная энергия резонанса в амидной группе [34] приводит к квазисопряженности и компланарности ее структуры. Поэтому введение этой группы в цепь макромолекулы уменьшает ее гибкость [35]. Однако в обычных полиамидах амидные группы разделены по цепи метиленовыми или ароматическими группами, обеспечивающими известную свободу вращения и снижающими жесткость молекулярной цепи до жесткости обычных гибкоцепных полимеров [17, 36, 37]. Ситуация меняется коренным образом, если цепь состоит только из амидных групп, непосредственно связанных одна с другой, как это имеет место в полиалкилизотиоцианатах (найлон-4). Здесь делокализация электронов распространяется на каждую пару соседних амидных групп, создавая квазисопряженность всех связей основной цепи и приводя к уникально высокой равновесной жесткости последней [38—40]. Напротив, замена бокового алифатического радикала на ароматический (политиолизотиоцианат) или разделение амидных групп по цепи путем сополимеризации разрушает сопряжение в цепи и приводит к гибкости обычных полимеров [38, 39, 41].

РАВНОВЕСНЫЕ СВОЙСТВА ЖЕСТКОЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ

Большая длина сегмента A жесткоцепного полимера является причиной ряда характерных свойств у его макромолекул в растворах.

Поскольку отношение A/d (d — диаметр молекулярной цепи) у большинства жесткоцепных полимеров (за исключением графт-полимеров) значительно больше, чем у гибкоцепных, молекулярный клубок жесткоцепного полимера в растворе построен значительно более рыхло, чем клубок гибкоцепного. Следствием этого являются два важных свойства:

1) эффекты исключенного объема, в значительной мере определяющие конформацию гибкоцепной молекулы в растворе [3] для жесткоцепных полимеров, практически не имеют значения [33, 42];

2) гидродинамическое взаимодействие в жесткоцепных клубках ослаблено по сравнению с гибкоцепными и при рассмотрении их гидродинамических свойств необходимо учитывать эффект протекания.

Эти особенности позволяют, при изучении гидродинамики растворов жесткоцепных полимеров (вязкости, седиментации, диффузии), интерпре-

тировать экспериментальные данные с привлечением строгих теорий гидродинамических свойств червеобразных цепей [43] и получать на их основе структурные и конформационные характеристики исследуемых макромолекул. Из полученных данных следует, что с увеличением длины цепи (молекулярного веса M) гидродинамические свойства жесткоцепного полимера изменяются от свойств прямого стержня до свойств непротекаемого гауссова клубка.

Не менее характерны оптические свойства жесткоцепных полимеров, проявляющиеся в оптической анизотропии их молекул.

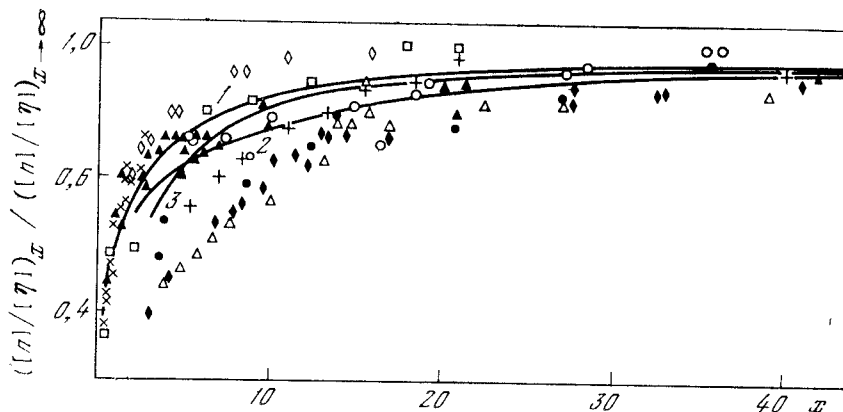


Рис. 2. Зависимость $([n]/[\eta])_x / ([n]/[\eta])_{x \rightarrow \infty}$ от $x = L/a$ для некоторых жесткоцепных полимеров (экспериментальные точки).

нитроцеллюлоза (○), поли-γ-бензил-L-глутамат (×), лестничный полифенилсилоксан-I (●); лестничный полифенилсилоксан II (+), лестничный полифенилсилоксан III (Δ), лестничные полифенил-изобутилсилоксан и полифенилэпокси-илоксан (◆); лестничный метилбутен-илоксан (□), полибутилэпоксианат (▲), полихлоргексилэпоксианат (◇).

Теоретические кривые 1, 2, 3 согласно: 1 — [46]; 2 — [47]; 3 — [48]

Как известно [44], оптическая анизотропия (разность двух главных поляризуемостей $\gamma_1 - \gamma_2$) гауссовой цепи пропорциональна оптической анизотропии статистического сегмента

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{3}{5} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (2)$$

и, согласно (2), не зависит от длины цепи (молекулярного веса). Поэтому отношение характеристических величин двойного лучепреломления в потоке и вязкости $[n]/[\eta]$ для растворов таких цепей также не зависит от молекулярного веса и равно [44]:

$$[n]/[\eta] = (4\pi/45kT_1n) (n^2 + 2)^2 (\alpha_1 - \alpha_2). \quad (3)$$

Соотношение (3) оправдывается для растворов гибкоцепных полимеров (не олигомеров) в широкой области молекулярных весов и используется для определения $\alpha_1 - \alpha_2$ по экспериментальным значениям $[n]/[\eta]$ [18].

Напротив, у цепных молекул, конформация которых подобна конформации червеобразных (персистентных) цепей, оптическая анизотропия зависит от длины цепи L согласно формуле [45]

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{3}{5} (\alpha_1 - \alpha_2) (\bar{h}^2/AL) / [1 - (0,8/x) (\bar{h}^2/AL)], \quad (4)$$

где $x = L/a$ и $\bar{h}^2/AL$ определяется по (1).

Из [4] следует, что в области малых L (в конформации прямого стержня) оптическая анизотропия персистентной цепи равна $L(\alpha_1 - \alpha_2)/A$, т. е. растет пропорционально L , стремясь при больших L (в конформации гауссова клубка) к предельному значению, определяемому формулой (2) (рис. 1, кривая 2).

В соответствии с этим для персистентных цепей форма зависимости $[n]/[\eta]$ от степени полимеризации P сходна с кривыми рис. 1, причем асимптотический предел кривой $([n]/[\eta])_{P \rightarrow \infty}$ определяется формулой (3), а отношение предела к начальному наклону равно S — числу мономерных звеньев в сегменте. Общий характер зависимости $[n]/[\eta]$ от P , полученный экспериментально для жесткоцепных полимеров, соответствует указанной закономерности. Это иллюстрирует рис. 2, где приведена зависимость $Y \equiv ([n]/[\eta])_x/([n]/[\eta])_{x \rightarrow \infty}$ от относительной длины цепи $x = L/a$. Качественно сходные закономерности наблюдаются и для гибкоцепных полимеров, однако в области значительно более низких молекулярных весов (олигомеры) [12—14].

Таким образом, экспериментальное изучение зависимости $[n]/[\eta]$ от M позволяет четко определить область молекулярных весов, в которой молекулы полимера ведут себя как «полужесткие цепи», и потому дает надежный критерий для возможности (или невозможности) отнесения полимера к классу жесткоцепных.

Наиболее уникальными представляются электрооптические свойства растворов жесткоцепных полимеров, проявляющиеся в двойном лучепреломлении в электрическом поле (эффект Керра), а также в их диэлектрической поляризации.

Чтобы представить физическую картину этих явлений, необходимо рассмотреть возможные механизмы движения полярной молекулы в электрическом поле. При этом основным свойством, определяющим поведение молекулы в электрическом поле, является ее кинетическая гибкость.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ГИБКОСТЬ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ

Если полимерная цепь содержит полярные группы (диполь μ_0), то в электрическом поле E каждая такая группа испытывает вращающий момент, ориентирующий диполь μ_0 в направлении поля. Если при этом вращения отдельных полярных групп коррелированы достаточно слабо, то их ориентация в поле происходит практически независимо одна от другой. Как следствие таких внутримолекулярных вращений в электрическом поле («мелкомасштабное движение») происходит изменение конформации молекулы, т. е. она испытывает деформацию, и механизм поляризации раствора в этом случае можно назвать деформационным.

В любой конформации молекулярная цепь как целое имеет дипольный момент μ , являющийся векторной суммой дипольных моментов μ_0 всех ее полярных групп. Вращающий момент, испытываемый диполем M в электрическом поле, может привести к ориентации диполя в направлении поля путем вращения цепной молекулы как целого («крупномасштабное движение»). В этом случае механизм поляризации раствора можно назвать ориентационным.

Каким из двух указанных механизмов будет осуществляться поляризация раствора в каждом конкретном случае, зависит от соотношения времен, необходимых для деформации и ориентации макромолекулы. Если время ориентации макромолекулы как целого τ_0 меньше времени, необходимого для ее деформации τ_d , то основную роль в поляризации будет играть ориентационный механизм, и такую макромолекулу можно назвать кинетически жесткой. В противоположном случае, когда $\tau_0 > \tau_d$, поляризация раствора будет деформационной, а цепная молекула — кинетически гибкой.

Многочисленные экспериментальные данные показывают [49—51], что полярные гибкоцепные полимеры в растворах, будучи помещены в электрическое поле, поляризуются по деформационному механизму,

т. е. ведут себя как кинетически гибкие цепи. При этом «кинетическая единица», независимо от других ориентирующаяся в поле, в большинстве случаев практически не отличается от мономерного звена цепи [9], вследствие чего как диэлектрические [51], так и электрооптические [49, 50] свойства растворов гибкоцепного полимера близки к свойствам раствора соответствующего мономера равной концентрации.

Решающим критерием для суждения о кинетической жесткости молекул жесткоцепных полимеров являются их неравновесные электрооптиче-

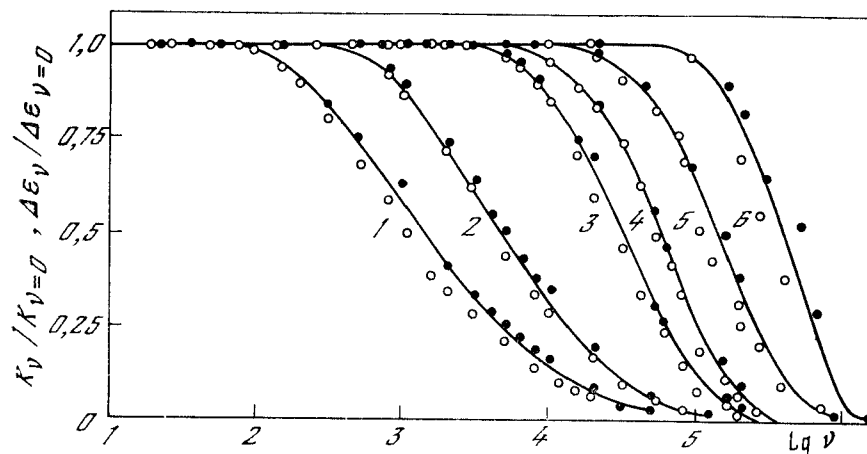


Рис. 3. Зависимость относительной величины постоянной Керра $K_v/K_{v=0}$ (светлые точки) и диэлектрического инкремента $\Delta\epsilon_v/\Delta\epsilon_{v=0}$ (темные точки) от частоты электрического поля ν для фракций полихлоргексилцианата в диоксане при M :

1 — $27,4 \cdot 10^4$; 2 — $12,5 \cdot 10^4$; 3 — $5 \cdot 10^4$; 4 — $3,7 \cdot 10^4$; 5 — $2,3 \cdot 10^4$; 6 — $1 \cdot 10^4$

ские и диэлектрические свойства. Дисперсия диэлектрического инкремента $\Delta\epsilon$ раствора и его постоянной Керра K , наблюдаемые в растворах жесткоцепного полимера в низкочастотной области синусоидальных полей, однозначно указывают на ориентационный механизм поляризации, при котором полярные молекулы ведут себя как кинетически жесткая цепь. При этом кривые зависимости $\Delta\epsilon_v/\Delta\epsilon_{v=0}$ и $K_v/K_{v=0}$ от частоты ν для раствора одной и той же фракции совпадают (рис. 3), а соответствующие им времена релаксации τ , вычисленные по формуле Дебая

$$K_v/K_{v=0} = \Delta\epsilon_v/\Delta\epsilon_{v=0} = (1 + 4\pi^2\nu^2\tau^2)^{-1},$$

возрастают с молекулярным весом. Характер зависимости τ от M может быть представлен в форме $\tau = FM^\alpha$, где F — постоянная, а α с возрастанием M изменяется от 2,7 до 1,5. Такая зависимость соответствует представлению о том, что кинетической единицей, вращающейся в электрическом поле, является полярная молекула как целое, а ее гидродинамические свойства с увеличением M меняются от свойств прямого стержня до непротекаемого гауссова клубка [26, 33, 38—49]. Этот вывод подтверждается также тем, что найденные времена релаксации τ и коэффициенты вращательной диффузии D_r молекул, вычисленные из соотношения $D_r = 1/2\tau$, справедливого для кинетически жестких частиц [52], хорошо коррелируют с величиной $M[\eta]$ для соответствующих фракций [26]. Таким образом, изучение кинетики диэлектрической поляризации и эффекта Керра в растворах жесткоцепных полимеров однозначно показывает, что для их молекул характерна большая жесткость не только равновесная, но и кинетическая.

Установленные закономерности имеют также большое практическое значение, так как дают возможность непосредственного определения коэффициентов вращательной диффузии D_r жесткоцепных молекул по дисперсионным характеристикам их растворов. Последнее важно как для изучения конформаций макромолекул, так и для изучения молекулярно-весовых распределений полимеров, поскольку величина D_r весьма чувствительна к полидисперсности образца по молекулярным весам.

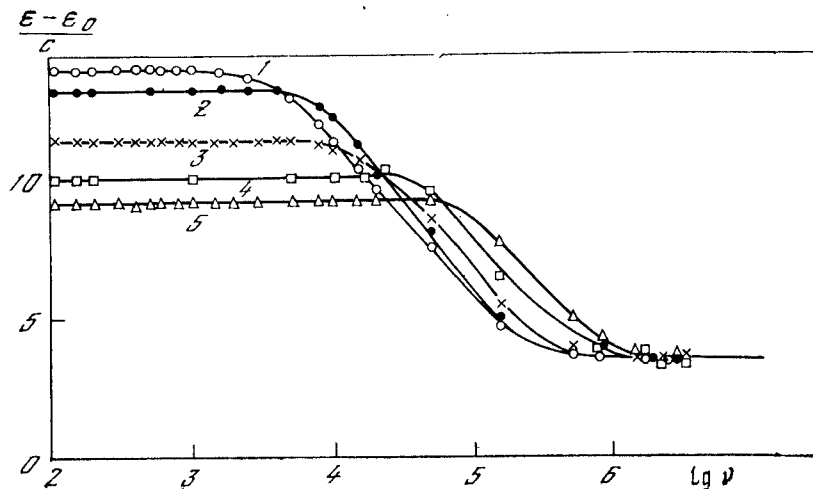


Рис. 4. Зависимость диэлектрического инкремента $(\epsilon - \epsilon_0)/c$ от частоты ν для растворов фракций карбанилата целлюлозы в диоксане

ϵ_0 и ϵ — диэлектрическая постоянная растворителя и раствора соответственно при M : 1 — $6,8 \cdot 10^4$; 2 — $5,8 \cdot 10^4$; 3 — $4,3 \cdot 10^4$; 4 — $2,8 \cdot 10^4$; 5 — $2,3 \cdot 10^4$

Теоретический анализ возможных форм движения гибкоцепных молекул в электрическом поле [53] приводит к заключению [54] о возможности ориентационного механизма поляризации кинетически гибкоцепного полимера в тех случаях, когда его мономерные звенья имеют составляющую диполя, параллельную основной цепи и жестко с ней связанную. Соответствующие времена релаксации также должны быть пропорциональными $M[\eta]$, однако вдвое большими для диэлектрической релаксации, нежели для эффекта Керра.

Для всех исследованных жесткоцепных полимеров экспериментальные данные показывают совпадение диэлектрических и электрооптических времен релаксации, что в принципе дает возможность отличать жесткоцепной полимер от гибкоцепного в тех случаях, когда имеет место поляризация за счет ориентации составляющих диполей, параллельных основной цепи молекулы. Дополнительный критерий можно получить, сравнивая равновесную поляризацию растворов и значения дипольных моментов молекул (см. ниже). Что касается экспериментального доказательства существования ориентационного механизма поляризации у гибкоцепных полимеров, то имеющиеся экспериментальные данные говорят в пользу такой возможности для олигомерных образцов и об исчезновении этого механизма с увеличением молекулярного веса [54]. Особое положение занимают данные для полиолефинсульфонов [55], о чем будет сказано ниже.

Кроме того, в растворах типично жесткоцепных полимеров, наряду с ориентационной поляризацией, нередко можно наблюдать поляризацию по деформационному механизму. В качестве примера этого на рис. 4 приведена зависимость диэлектрического инкремента $\Delta\epsilon/c$ от частоты ν для растворов фракций карбанилата целлюлозы в диоксане. Из рисунка видно, что дисперсионные кривые претерпевают спад в области частот, где

выключается ориентационный механизм поляризации молекул данного молекулярного веса, и при дальнейшем возрастании ν образуют область плато, высота которого не зависит от молекулярного веса. Это значит, что «остаточная» поляризация раствора в области плато для всех фракций вызвана механизмом, релаксация которого может иметь место лишь при частотах более высоких, чем использованные в эксперименте. Поскольку в области плато $\Delta\epsilon/c$ не зависит от M , этот механизм, очевидно, связан с мелкомасштабным, внутримолекулярным движением, т. е. является деформационным. По-видимому, он состоит в ориентации полярных связей молекулы, входящих в лабильные боковые группы молекулярной цепи.

Выше было указано, что кинетика поведения полярной цепной молекулы в электрическом поле определяется сравнительными значениями времени релаксации ее ориентации τ_0 и деформации τ_d . Поскольку τ_0 возрастает с молекулярным весом пропорционально $M[\eta]$, а τ_d не зависит от M , в принципе можно ожидать, что для всякого полимера при достаточно больших M будет выполняться неравенство $\tau_0 > \tau_d$ и, следовательно, поляризация раствора будет осуществляться по деформационному механизму. Подобная ситуация, кроме гибкоцепных олигомеров [51, 54], по-видимому, имеет место в случае полиэфиров алкоксибензойных кислот — молекул гребнеобразного строения. В их растворах был обнаружен большой по величине эффект Керра, релаксирующий в области низких частот, однако с временем релаксации, практически не зависящим от молекулярного веса [22]. Очевидно, ориентация в электрическом поле в этом случае происходит за счет внутримолекулярного движения участков цепи, однако размеры этих участков (время релаксации $\tau_d \approx 10^{-4}$ — 10^{-5} сек.) во много раз превышают величину электрических «кинетических единиц» обычных гибкоцепных полимеров [22].

РАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕСТКОЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ

Дипольные моменты

Поскольку основным механизмом поляризации растворов жесткоцепных полимеров является вращение их полярных макромолекул как целого, то для количественного описания их равновесных электрооптических свойств решающее значение имеет суммарный дипольный момент μ молекулы. Последний является геометрической суммой моментов всех полярных связей, жестко связанных с основной цепью молекулы, а потому может быть вычислен по формулам, аналогичным выражению (1) для среднего квадрата расстояния между концами цепи $\bar{h}^2$.

Моделируя жесткоцепную молекулу червеобразной цепью и считая, что дипольный момент ее мономерного звена μ_0 составляет угол ϑ с направлением цепи, можно ввести в рассмотрение дипольные моменты сегментов μ_{S1} и μ_{S2} для составляющих мономерных диполей продольной μ_{01} и нормальной μ_{02} относительно направления цепи (рис. 5):

$$\mu_{S1} = \mu_0 S \cos \vartheta, \quad \mu_{S2} = \mu_0 b S \sin \vartheta. \quad (5)$$

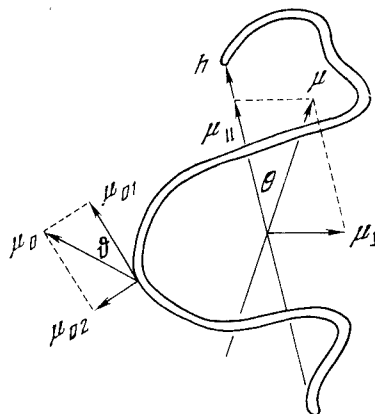
Здесь S — число мономерных звеньев в геометрическом сегменте Куна (удвоенной персистентной длине) цепи, а в bS — их число в электрическом сегменте для перпендикулярной составляющей. Первое из равенств (5) основано на естественном предположении, что при перемещении вдоль по червеобразной цепи продольная составляющая дипольного момента мономерного звена μ_{01} изменяет свое направление в пространстве в той же мере, в которой изменяется направление самой цепи (т. е. равновесная «дипольная» гибкость цепи для продольной составляющей μ_{01} совпадает

с ее равновесной геометрической гибкостью). В отношении нормальной составляющей дипольного момента мономерного звена μ_{02} ситуация может быть другой. Изменение в направлении μ_{02} при перемещении вдоль по цепи может происходить быстрее, чем изменяется направление цепи (например, сильное закручивание червеобразной цепи при слабом ее изгибе), и, следовательно, равновесная дипольная гибкость для нормальной составляющей μ_{02} в этом случае будет больше равновесной геометрической гибкости цепи, что и выражено вторым из равенств (5) при $b < 1$.

Нетрудно видеть, что направление той части молекулярного диполя всей цепи, которая составлена суммой продольных составляющих моно-

Рис. 5. Дипольный момент μ червеобразной цепи

$\mu_{\parallel}$ и $\mu_{\perp}$ — составляющие μ соответственно параллельная и перпендикулярная вектору $\mathbf{h}$, соединяющему концы цепи; μ_0 — дипольный момент мономерного звена, наклонный под углом ϕ к направлению цепи; μ_{01} и μ_{02} — составляющие μ_0 соответственно параллельная и перпендикулярная направлению цепи



мерных диполей μ_{01} , совпадает с вектором $\mathbf{h}$, соединяющим концы цепи (см. рис. 5). Напротив, нормальные составляющие μ_{02} , суммируясь, дают молекулярный диполь, направление которого в гауссовой цепи не коррелировано с направлением $\mathbf{h}$. Корреляция между направлениями μ и $\mathbf{h}$ в этом случае возникает лишь с уменьшением длины цепи L при переходе в область полужестких цепей и может быть количественно выражена формулами «лапжевеновых цепей» Куна [56]. Величиной, определяемой экспериментально из диэлектрических измерений раствора полимера, является отношение $\bar{\mu}^2/M$, где $\bar{\mu}^2$ — усредненный по всем конформациям цепи квадрат ее дипольного момента. Он может быть представлен как сумма

$$\bar{\mu}^2 = \bar{\mu}_{\parallel}^2 + \bar{\mu}_{\perp}^2, \quad (6)$$

где $\bar{\mu}_{\parallel}^2$ и $\bar{\mu}_{\perp}^2$ — средние квадраты параллельной и перпендикулярной вектору $\mathbf{h}$ составляющих дипольного момента молекулы (см. рис. 5).

В молекуле, моделируемой цепью N свободно сочлененных сегментов, величина $\bar{\mu}_{\perp}^2$ образуется суммированием квадратов нормальных составляющих сегментных диполей μ_{S2}^2 и, как показал Кун [56], равна

$$\bar{\mu}_{\perp}^2 = N_2 \mu_{S2}^2 [1 - (\mathbf{h}/L)_2 / \mathcal{L}^* (\mathbf{h}/L)_2]. \quad (7)$$

Здесь $\mathcal{L}^*$ — обратная лапжевенова функция параметра $\mathbf{h}/L$, введенная Куном. Индекс 2 означает, что соответствующие величины вычисляются для свободно сочлененной цепи с длиной сегмента $A_2 = L/N_2 = bS\lambda$.

Средний квадрат составляющей молекулярного диполя $\bar{\mu}_{\parallel}^2$, параллельной вектору $\mathbf{h}$, образуется за счет как продольных μ_{S1} , так и нормальных μ_{S2} составляющих сегментных диполей и для свободной сочлененной цепи равен:

$$\bar{\mu}_{\parallel}^2 = N_1 \mu_{S1}^2 + N_2 \mu_{S2}^2 (\mathbf{h}/L)_2 / \mathcal{L}^* (\mathbf{h}/L)_2, \quad (8)$$

где N_1 — число сегментов в цепи, дипольная жесткость которой равна ее геометрической жесткости: $N_1 = N = L/S\lambda$.

Чтобы перейти от модели свободно сочлененной цепи к персистентной, нужно учесть гибкость последней «внутри сегмента». В соответствии со статистикой Порода [10] [формула (4)] это может быть сделано умножением величины $N_1\mu_{S1}^2$ в формуле (8) на множитель $1 - (1 - e^{-x})/x$ и величины $N_2\mu_{S2}^2$ в формулах (7) и (8) на $1 - b(1 - e^{-x/b})/x$. Произведя это умножение, используя выражения (5) и учитывая, что

$$N_1 = N = M(M_0S) \text{ и } N_2 = M/(bM_0S),$$

где M_0 — молекулярный вес мономерного звена цепи, вместо (7) и (8) получим:

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{\parallel}^2 &= (M\mu_0^2S/M_0) \cdot \{\cos^2 \vartheta [1 - (1 - e^{-x})/x] + \\ &+ b \sin^2 \vartheta [1 - b(1 - e^{-x/b})/x] (\mathbf{h}/L)_2/\mathcal{L}^* (\mathbf{h}/L)_2\}, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\bar{\mu}_{\perp}^2 = (M\mu_0^2S/M_0) \cdot b \sin^2 \vartheta [1 - b(1 - e^{-x/b})/x] [1 - (\mathbf{h}/L)_2/\mathcal{L}^* (\mathbf{h}/L)_2]. \quad (10)$$

Суммируя (9) и (10), согласно (6) для среднего квадрата дипольного момента молекулярной цепи $\bar{\mu}^2$ получим:

$$\frac{\bar{\mu}^2}{M} = \frac{\mu_0^2}{M_0} S \cos^2 \vartheta [1 - (1 - e^{-x})/x] \left[1 + b \operatorname{tg}^2 \vartheta \frac{1 - b(1 - e^{-x/b})/x}{1 - (1 - e^{-x})/x} \right], \quad (11)$$

где $x \equiv L/a = 2M/M_0S$.

Кривые зависимости $(\bar{\mu}^2/M)/(\mu_0^2S/M_0)$ от x согласно (11) приведены на рис. 6. Кривая 1 соответствует случаю ($b = 1$), когда равновесная «дипольная» гибкость цепи для нормальной составляющей диполя μ_{02} равна гибкости для продольной составляющей μ_{01} и, следовательно, совпадает с геометрической гибкостью цепи (определяемой величиной S). В этом случае зависимость $\bar{\mu}^2/M$ от M соответствует зависимости $\bar{h}^2/M$ от M при любых значениях угла, а правая часть формулы (11) при замене в ней μ_0 на λ полностью совпадает с (1'). Кривые 2, 3 и 4 соответствуют червеобразным цепям, у которых дипольная гибкость для нормальной составляющей μ_{02} больше, чем для продольной ($b < 1$). В этих случаях общий характер кривых сохраняется в соответствии с переходом конформации от прямого стержня при малых x (когда $\bar{\mu}^2/M$ пропорционально M) через область полужестких цепей к гауссову клубку при больших x (когда $\bar{\mu}^2/M$ не зависит от M). При этом начальные наклоны всех кривых совпадают, а предельные значения тем меньше, чем больше дипольная гибкость для нормальной составляющей по сравнению с продольной и чем больше угол ϑ наклона мономерного диполя к направлению цепи. В осях $\bar{\mu}^2/M = f(M)$ начальный наклон кривых равен $(\mu_0/M_0)^2$, что позволяет по его экспериментальному значению определять μ_0 ; предельное значение равно $\mu_0^2S [1 - (1 - b) \sin^2 \vartheta]/M_0$ и может служить для определения S , b или ϑ .

Измерения диэлектрической проницаемости ϵ раствора полимера, если известна частотная зависимость ϵ , непосредственно позволяют определять величину $\bar{\mu}^2/M$ по известной формуле Дебая:

$$\bar{\mu}^2/M = (9kT/4\pi N_A c) [(\epsilon_0 - 1)/(\epsilon_0 + 2) - (\epsilon_{\infty} - 1)/(\epsilon_{\infty} + 2)], \quad (12)$$

где c — концентрация раствора, а ϵ_0 и ϵ_{∞} означают величину ϵ при частотах $\nu \rightarrow 0$ и $\nu \rightarrow \infty$ соответственно. Использование дисперсионных экспериментальных кривых, аналогичных кривым рис. 4, приводит к значениям $\bar{\mu}^2/M$, соответствующим вращению молекул как целого (ориентационный механизм) и потому зависящим от молекулярного веса. Эти зависимости

приведены на рис. 7 для двух образцов жесткоцепных полимеров. Общий характер экспериментальных кривых рисунка соответствует форме, предсказываемой теорией (см. рис. 6), а использование их начальных наклонов и асимптотических пределов приводит к значениям A , коррелирующим с данными седиментации и диффузии.

Следует отметить, что в области больших M , т. е. в области насыщения кривых рис. 7, характер зависимости $\bar{\mu}^2/M$ от M для жесткоцепных полимеров тот же, что и для обычных гибкоцепных в любой области не слишком малых M ($\bar{\mu}^2/M$ постоянно). При этом, однако, если использование

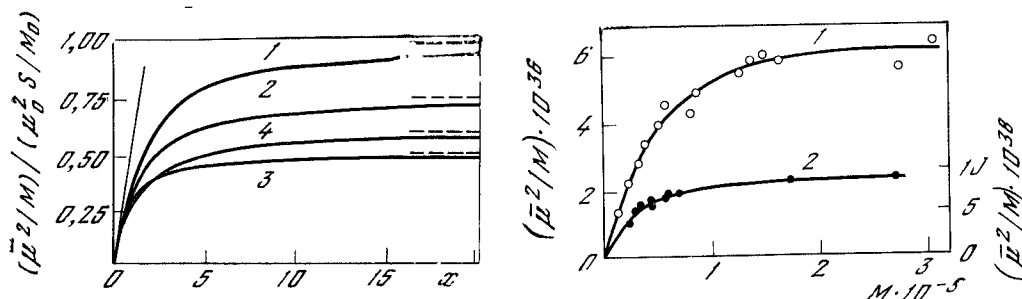


Рис. 6. Зависимость $(\bar{\mu}^2/M)/(\mu_0^2 S/M_0)$ от x для червеобразной цепи

1 — $b = 1$, ϕ любое; 2 — $b = 0,5$, $\phi = \pi/4$; 3 — $b = 0,5$, $\phi = \pi/2$; 4 — $b = 0,2$, $\phi = \pi/4$

Рис. 7. Зависимость $\bar{\mu}^2/M$ от M для молекул полихлоргексизоцианата (1) и карбанилата целлюлозы (2) в диоксане

предельных значений $\bar{\mu}^2/M \approx \mu_0^2 S/M_0$ для жесткоцепных молекул приводит к значениям S , исчисляемым многими десятками, сотнями и даже тысячами, то для гибкоцепных неизменно получается $S \leq 1$. В этом наглядно проявляется различие в механизмах поляризации первых и вторых — в первом случае в электрическом поле вращается как целое гауссов клубок в «замороженной» конформации, во втором — каждое мономерное звено цепи практически независимо от других (значение $S < 1$ обычно трактуется как появление взаимодействий между звеньями, препятствующих их вращению [9]).

Сказанное относится также и к тем гибкоцепным полимерам, у которых наблюдается максимум потерь в низкочастотной области, положение которого зависит от M . Иллюстрацией могут служить данные, полученные для фракций полиолефинсульфона [55], равновесные конформации и гибкость молекул которого являются типичными для гибкоцепного полимера [56]. Хотя времена релаксации, найденные для этого полимера по положению максимума потерь, вполне коррелируют с величиной $M[\eta]$, как у полимеров, поляризующихся по ориентационному механизму, однако значения S , вычисленные по кривым дисперсии ϵ , оказываются близкими к 1 [55]. Здесь решающее значение имеет наличие у мономерных звеньев составляющей диполя, однородно направленной вдоль по цепи, что создает суммарный момент молекулы, совпадающий по направлению с вектором $\mathbf{h}$. Поэтому здесь переориентация мономерных диполей в электрическом поле неизбежно связана с изменением пространственного расположения одного конца молекулярной цепи относительно другого, т. е. с «крупномасштабными» движениями в молекуле. Таким образом, кооперативность внутренних вращений в молекулах полиолефинсульфона возникает не за счет кинетической жесткости его молекул (как предполагается в работе [55]), а в силу чисто геометрических условий дипольного строения молекулярной цепи.

Постоянная Керра

Рассмотрение кинетики дипольной поляризации и эффекта Керра в растворах жесткоцепных полимеров, как мы видели, показывает полную идентичность механизмов молекулярной ориентации в этих двух явлениях (рис. 3). Это позволяет рассматривать эффект Керра как результат ориентации кинетически жестких молекул с постоянным дипольным моментом $(\bar{\mu}^2)^{1/2}$, определяемым формулами (9) и (10) и с анизотропией оптической поляризуемости $\gamma_1 - \gamma_2$ согласно выражению (4).

Как известно, для раствора молекул с осевой симметрией оптической поляризуемости и дипольно-ориентационным характером электрического двойного лучепреломления, постоянная Керра равна:

$$K \equiv \left(\frac{\Delta n}{cE^2} \right)_{\substack{c \rightarrow 0 \\ E \rightarrow 0}} = B (\gamma_1 - \gamma_2) (2\bar{\mu}_{\parallel}^2 - \bar{\mu}_{\perp}^2)/M, \quad (13)$$

где оптическая ось симметрии γ_1 совпадает с вектором $\mathbf{h}$, а оптический коэффициент

$$B = \pi N_A (n^2 + 2)^2 (\varepsilon + 2)^2 / [1215n (kT)^2].$$

Используя (9) и (10), получим:

$$\begin{aligned} (2\bar{\mu}_{\parallel}^2 - \bar{\mu}_{\perp}^2)/M &= (\mu_0^2 S/M_0) \{ 2 \cos^2 \phi [1 - (1 - e^{-x})/x] - \\ &- b \sin^2 \phi [1 - b(1 - e^{-x/b})/x] [1 - 3(\mathbf{h}/L)_2 / \mathcal{L}^*(\mathbf{h}/L)_2] \}. \end{aligned} \quad (14)$$

Как было показано [45], для персистентной цепи множитель, содержащий функцию $\mathcal{L}(\mathbf{h}/L)_2$, может быть выражен через параметр $x = L/a$: $1 - 3(\mathbf{h}/L)_2 / \mathcal{L}^*(\mathbf{h}/L)_2 = (1,2b/x) [1 - b(1 - e^{-x/b})/x] / \{1 - 0,8(b/x) [1 - (b/x)(1 - e^{-x/b})]\}$. (15)

Подставляя в (13) формулы (4), (1), (14) и (15) получим для постоянной Керра K раствора жесткоцепного полимера в равновесных условиях [58]:

$$\begin{aligned} K/K_{\infty} &= \frac{[1 - (1/x)(1 - e^{-x})]^2}{1 - (0,8/x)[1 - (1/x)(1 - e^{-x})]} \times \\ &\times \left\{ 1 - (0,6/x) b^2 \lg^2 \phi \frac{[1 - (b/x)(1 - e^{-x/b})]^2}{[1 - (1/x)(1 - e^{-x})] \{1 - 0,8(b/x) [1 - (b/x)(1 - e^{-x/b})]\}} \right\}. \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь K_{∞} — предельное значение K в гауссовой области ($x \rightarrow \infty$):

$$K_{\infty} = B^{1/5} \Delta a (\mu_0^2/M_0) S^2 \cos^2 \phi, \quad (17)$$

где $\Delta a = (\alpha_1 - \alpha_2)/S$ — оптическая анизотропия мономерного звена цепи.

В области малых молекулярных весов, когда $x \rightarrow 0$, выражения (16) и (17) дают:

$$K_{x \rightarrow 0} = B P^2 \Delta a \mu_0^2 (3 \cos^2 \phi - 1)/M_0. \quad (18)$$

Это значит, что постоянная Керра растет пропорционально квадрату степени полимеризации P , как и следует ожидать для палочкообразной молекулы, в которой и дипольный момент и разность главных поляризуемостей пропорциональны длине цепи. При этом знак электрического двойного лучепреломления может как совпадать со знаком двойного лучепреломления в потоке [т. е. знаком Δa , см. формулу (3)], так и быть противоположным ему в зависимости от величины угла ϕ .

Напротив, в гауссовой области, как следует из (17), знак постоянной Керра совпадает со знаком Δa (поскольку $\cos^2 \phi > 0$) и, следовательно, со знаком анизотропии раствора в потоке, что, как указывалось выше, для жесткоцепного полимера всегда оправдывается опытом. Отмеченный

экспериментальный факт является еще одним доказательством того, что полярная жесткоцепная молекула в электрическом поле вращается как целое. Действительно, если бы поляризация происходила по деформационному механизму, когда в качестве кинетической единицы вращается каждый сегмент, в формуле (17) множитель $\cos^2 \theta$ следовало бы заменить множителем $(3 \cos^2 \theta - 1)/2$, который может быть как положительным, так и отрицательным.

Из формулы (17) следует, что для высокомолекулярного полимера K пропорциональна S^2 . Этим объясняется весьма большое значение K для жесткоцепных полимеров по сравнению с гибкоцепными, поскольку для первых S составляет многие десятки и сотни, и для вторых в электрическом поле $S \approx 1$. Этим же можно объяснить тот факт, что при релаксации ориентационного механизма, в отличие от диэлектрических свойств (см. рис. 4), кривая дисперсии эффекта Керра с увеличением частоты поля во всех известных случаях падает практически до нуля.

Поскольку эффект Керра в области больших молекулярных весов осуществляется за счет продольной составляющей дипольного момента мономерного звена, то сравнение анизотропии раствора в потоке [формула (3)] и в электрическом поле [формула (17)] позволяет определить $\mu_0 S \cos^2 \theta$. Дополнительное использование диэлектрических измерений дает возможность вычислить μ_0 и θ , т. е. определить не только величину, но и направление дипольного момента мономерного звена.

В области полужестких цепей постоянная Керра изменяется согласно (16). Это иллюстрирует рис. 8, где приведена зависимость $K/K_{\infty, \theta=0}$ от x для случая $b = 1$. Цифры на кривых указывают значения угла θ , для которых эти кривые вычислены.

Рис. 8. Зависимость относительной константы Керра K/K_{∞} от x при $b = 1$ для жесткоцепного полимера

Цифры у кривых дают угол между диполем мономерного звена и направлением молекулярной цепи

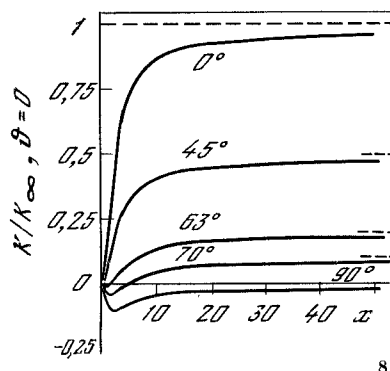
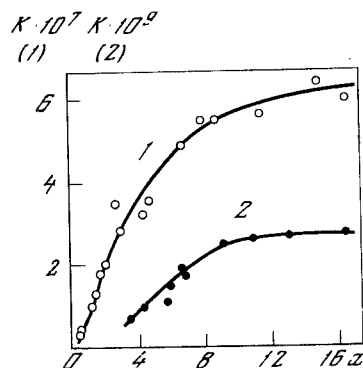
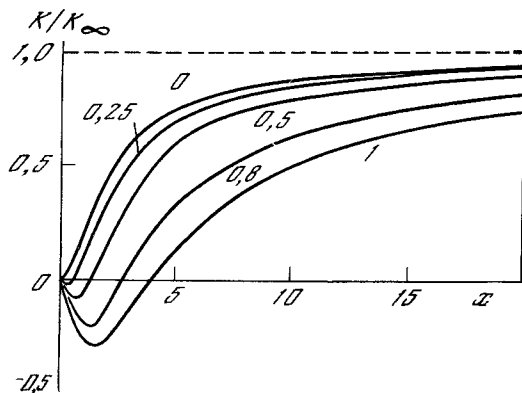


Рис. 9. Зависимость относительной константы Керра K/K_{∞} от x при $\theta = 70^\circ$, но при различных значениях b (цифры у кривых)

Рис. 10. Зависимость постоянной Керра от $x = L/a$ для фракций полихлоргексилизоцианата в четыреххлористом углероде (1) и карбанилата целлюлозы в диоксане (2)



9.

10.

Кривые различаются не только предельными значениями (пропорциональными $\cos^2 \vartheta$), но также и формой. Если диполь μ_0 перпендикулярен к направлению цепи ($\vartheta = 90^\circ$), то эффект Керра противоположен по знаку Δa при всех значениях x и при возрастании x убывает по абсолютной величине до нуля. При всех значениях ϑ роль нормальной составляющей диполя $\mu_0 \sin \vartheta$ возрастает с уменьшением x , вследствие чего при $\vartheta > 54^\circ 7'$ двойное лучепреломление может менять знак в области малых x . Этот эффект выражен слабее в тех случаях, когда $b < 1$. Последнее иллюстрирует рис. 9, где показана зависимость K/K_∞ от x при $\vartheta = 70^\circ$, но при различных значениях b . Величины b указаны цифрами при соответствующих кривых. С уменьшением b , т. е. с увеличением дипольной гибкости цепи для нормальной составляющей диполя, область значений x , где K/K_∞ отрицательно (при $\Delta a > 0$), сужается, а кривые по форме приближаются к кривой $b = 0$, для которой при всех x двойное лучепреломление осуществляется только за счет продольной составляющей дипольного момента мономера.

Имеющиеся экспериментальные данные подтверждают общий характер зависимости K от x , предсказываемый кривыми рис. 8 и 9. Это иллюстрирует рис. 10, где приведена зависимость K от x для полихлоргексилизоцианата (ПХГИ) [39] и карбанилата целлюлозы (КЦ) [26]. Кривые различаются не только абсолютной величиной и знаком эффекта Керра, но также и более пологим ходом кривой для второго полимера. Этот факт указывает на большую роль нормальной составляющей диполя для карбанилата целлюлозы по сравнению с полихлоргексилизоцианатом, что, вероятно, вызвано наличием у молекул карбанилата целлюлозы полярных боковых групп.

Приведенный теоретический и экспериментальный материал показывает, что изучение эффекта Керра в растворах жесткоцепных полимеров дает богатую информацию о структурных, равновесных и кинетических характеристиках их макромолекул.

Резюмируя сказанное, можно утверждать, что молекулы жесткоцепных полимеров обнаруживают ряд характерных свойств, многие из которых не удастся наблюдать у гибкоцепных полимеров. Это обстоятельство оправдывает выделение и изучение жесткоцепных полимеров как особого класса высокомолекулярных соединений, для молекул которых характерна повышенная жесткость как равновесная, так и кинетическая.

Хотя в настоящее время число количественно исследованных жесткоцепных полимеров невелико (ограничиваясь практически рассмотренными примерами), общее количество синтезированных полимеров этого класса весьма значительно и непрерывно возрастает в соответствии с созданием термостойких и других материалов специального назначения. Поэтому дальнейшее расширение исследований молекулярной структуры и свойств жесткоцепных полимеров является неотложной и важной задачей, диктуемой запросами техники и задачами их практического использования.

Особенности структуры молекул жесткоцепных полимеров позволяют успешно применять для их исследования ряд гидродинамических и электрооптических методов, использование которых в области гибкоцепных полимеров значительно менее эффективно. Применение этих методов может приводить к установлению новых закономерностей, имеющих общее значение, и выявлению свойств, в известной степени характерных и для гибкоцепных молекул (исследования вращательной подвижности молекул, нахождение связи между их равновесной и кинетической гибкостью, изучение полидисперсности полимеров и т. п.). Поэтому изучение жесткоцепных полимеров на молекулярном уровне обогащает наши представления о цепных молекулах и способствует развитию молекулярной физики полимеров.

Как указывалось, в жесткоцепных полимерах мы встречаемся с новым деформационным механизмом гибкости цепных молекул, проявление которого никогда не учитывалось в теориях конформаций полимерных цепей. Поэтому исследования жесткоцепных полимеров стимулируют дальнейшее развитие теории молекулярных конформаций и, в первую очередь, — теорий гибкости цепных молекул, связанной не только с вращением вокруг валентных связей, но и с деформацией этих связей и валентных углов.

Таким образом, мы вправе считать, что областью жесткоцепных полимеров открывается новый, важный этап в науке о полимерах.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные органические соединения. М.—Л., ОНТИ, 1935.
2. W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buchner. *Ergeb. exakt. Naturwiss.*, **25**, 100 (1951).
3. P. J. Flory. *Principles of the Polymer Chemistry*. New York, 1953.
4. В. В. Коршак. Термостойкие полимеры. М., «Наука», 1969.
5. W. DeWinter. *Rev. Macromol. Chem.*, **1**, 329 (1966).
6. J. K. Stille, E. L. Mainen. *Macromolecules*, **1**, 36 (1968).
7. F. E. Arnold. *J. Polymer Sci.*, **A1**, N 8, 2079 (1970).
8. G. G. Overberger, I. A. Moore. *Fortschr. Hochpolymer Forschung*, **7**, 113 (1970).
9. J. Brandrup, H. Immergut. *Polymer Handbook*. New York—London—Sydney, Interscience, 1965.
10. G. Porod. *Monatsch. Chem.*, **80**, 251 (1949).
11. W. Kuhn. *Kolloid Z.*, **68**, 2 (1934).
12. Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева. *Высокомол. соед.*, **7**, 674 (1965).
13. В. Н. Цветков, Т. И. Гармонова, Р. П. Станкевич. *Высокомол. соед.*, **8**, 900 (1966); В. Н. Цветков, Т. И. Гармонова, М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, Е. В. Коровина. *Высокомол. соед.*, **A13**, 884 (1971).
14. G. Thurston, I. Schrag. *J. Polymer Sci.*, **A2**, N 6, 1331 (1968).
15. W. Burchard. *Makromol. Chem.*, **88**, 11 (1965).
16. М. В. Волькенштейн. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М., Изд-во АН СССР, 1959.
17. П. Флори. *Статистическая механика цепных молекул*. М., «Мир», 1971.
18. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель. *Структура макромолекул в растворах*. М., «Наука», 1964.
19. В. Н. Цветков. *Успехи химии*, **28**, 1674 (1969).
20. В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штенникова, Е. В. Корнеева, Г. В. Пирогова, К. Нитрай. *Высокомол. соед.*, **A11**, 349 (1969); В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко. *ДАН СССР*, **205**, 895 (1972).
21. Л. Н. Андреева, А. А. Горбунова, С. А. Диденко, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шibaев. *Высокомол. соед.*, **B15**, 209 (1973).
22. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Колбина, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель. *Высокомол. соед.*, **A11**, 2528 (1969); V. N. Tsvetkov, E. I. Riiumtsev, I. N. Shtennikova, E. V. Korneeva, B. A. Krentsel, Yu. B. Amerik. *Europ. Polymer J.*, **9**, 481 (1973).
23. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Т. Кадыров, Г. А. Андреева. *Высокомол. соед.*, **A10**, 943 (1968).
24. A. M. Holtzer, H. Benoit, P. Doty. *J. Phys. Chem.*, **58**, 624 (1954).
25. M. L. Hunt, S. Newman, H. A. Scheraga, P. I. Flory. *J. Phys. Chem.*, **60**, 1278 (1956).
26. V. N. Tsvetkov, E. I. Riiumtsev, L. N. Andreeva, N. V. Pogodina, P. N. Lavrenko, L. I. Kutzenko. *Europ. Polymer J.*, **10**, 563 (1974).
27. С. Я. Любина, И. А. Стрелина, А. В. Троицкая, В. И. Кураянкина, В. Н. Цветков. *Высокомол. соед.*, **A15**, 691 (1973).
28. N. Yathindra, V. S. Rao. *J. Polymer Sci.*, **A2**, N 8, 2033 (1970); **A2**, N 9, 1149 (1971); **A2**, N 10, 1369 (1972); *Biopolymers*, **9**, 783 (1970); **10**, 1891 (1971).
29. W. Burchard. *Brit. Polymer J.*, **3**, 209 (1971).
30. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, И. Н. Штенникова, Н. Н. Курьянова, В. С. Сказка. *Высокомол. соед.*, **A9**, 1682 (1967); В. Н. Цветков, Г. В. Тарасова, Е. Л. Виноградов, Н. Н. Курьянова, В. М. Янчиков, В. С. Сказка, В. С. Иванова, В. П. Смирнова, И. И. Мизунова. *Высокомол. соед.*, **A13**, 620 (1971).
31. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, Э. П. Захарова, Н. Ф. Гавриленко, Н. Н. Стефановская. *Высокомол. соед.*, **A13**, 2532 (1971).
32. К. А. Андрианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Сушенцова, В. А. Мяжков, В. А. Авилов. *Высокомол. соед.*, **7**, 1477 (1965).
33. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штенникова, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова,

34. *Л. Паулинг*. Природа химической связи. М., Госхимиздат, 1947, стр. 207.
35. *В. Н. Цветков, Э. Н. Захарова, Г. А. Фомин, Н. Н. Лавренко*. Высокомол. соед., **A14**, 1956 (1972).
36. *R. S. Saunders*. J. Polymer Sci., **A2**, 3765 (1964); **A3**, 1221 (1965).
37. *И. К. Некрасов*. Высокомол. соед., **A13**, 1707 (1971).
38. *В. Н. Цветков, Ю. Л. Спирин, Р. И. Дрягилева*. Высокомол. соед., **A10**, 2132 (1968).
39. *V. N. Tsvetkov, I. N. Shtennikova, E. I. Riiumtsev, Yu. P. Getmantshuk*. Europ. Polymer J., **7**, 767 (1971).
40. *V. N. Tsvetkov, I. N. Shtennikova, F. A. Aliev, E. I. Riiumtsev*. Europ. Polymer J., **10**, 55 (1974).
41. *Б. З. Волчек, В. Н. Никитин*. ДАН СССР, **168**, 621 (1973).
42. *Н. Yamakawa, W. H. Stockmayer*. J. Chem. Phys., **57**, 2839 (1972).
43. *Н. Yamakawa*. Modern Theory of Polymer Solutions. New York, 1971.
44. *W. Kuhn, F. Gr n*. Kolloid. Z., **101**, 248 (1942); Helv. chim. acta, **26**, 1394 (1943).
45. *В. Н. Цветков*. Высокомол. соед., **7**, 2001 (1965); ДАН СССР, **165**, 369 (1965); **172**, 389 (1970).
46. *Ю. Я. Готлиб, Ю. Е. Светлов*. ДАН СССР, **168**, 621 (1966).
47. *I. Noda, J. E. Hearst*. J. Chem. Phys., **54**, 2342 (1971).
48. *А. Е. Грищенко*. Высокомол. соед., **A15**, 836 (1973).
49. *В. А. Маринин, Л. В. Полякова, С. С. Королькова*. Вестник ЛГУ, № 3, 16 (1958).
50. *G. G. Le Fevre, R. J. Le Fevre*. J. Chem. Soc., 1958, 1648; 1960, 1814; 1962, 1494, 4009; 1963, 1880, 3188, 3547.
51. *А. М. North*. Chem. Soc. Rev., **1**, 49 (1972).
52. *A. Peterlin, H. A. Stuart*. Hand- und Jahrbuch. Chem. Phys., **8**, 1 (1943).
53. *B. H. Zimm*. J. Chem. Phys., **24**, 269 (1956).
54. *W. H. Stockmayer*. J. Am. Chem. Soc., **86**, 3485 (1964); Pure Appl. Chem., **15**, 539 (1967); Macromolecules, **2**, 647 (1969), **5**, 766 (1972).
55. *T. W. Bates, K. J. Ivin, G. Williams*. Trans. Faraday Soc., **63**, 1964, 1970 (1965).
56. *W. Kuhn*. Helv. chim. acta, **31**, 1092 (1948).
57. *K. J. Ivin, T. W. Bates, G. Meyerhoff*. Polymer, **3**, 129 (1962).
58. *В. Н. Цветков*. ДАН СССР, **205**, 328 (1972).

Г. В. Виноградов

СТРУКТУРА И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

При рассмотрении свойств полимерных систем в текучем состоянии прежде всего возникает вопрос о границах этого состояния. Верхняя температурная граница определяется термоокислительной деструкцией. На этом мы останавливаться не будем. Нижняя граница обусловлена кристаллизацией и стеклованием. При температурах выше температур плавления и стеклования физическое состояние полимерной системы зависит от соотношения скорости внешнего воздействия и скорости протекания в ней релаксационных процессов, что иногда оценивается некоторым характерным временем релаксации. Эта проблема имеет первостепенное значение для выяснения особенностей вязкоупругих свойств полимерных систем в зависимости от скорости деформации, их природы и температуры. Она важна как для понимания особенностей структуры, так и для оценки перерабатываемости полимерных систем. В тех случаях, когда реализуются установившиеся течения, а также при переходных процессах существенна оценка особенностей реологических свойств полимерных систем в зависимости от напряжения.

В настоящее время мы располагаем наиболее полной информацией относительно вязкоупругих свойств неполярных или слабополярных линейных гомополимеров. Особое внимание следует обратить на свойства узких фракций и получаемых из них модельных систем.

Общеизвестно, что в узком интервале молекулярных весов наблюдается резкое изменение темпа зависимости вязкости от молекулярного веса.

При достижении этого критического молекулярного веса M_c полимер приобретает способность проявлять большие обратимые — высокоэластические деформации [1], что связывается с образованием трехмерной сетки макромолекул. Именно начиная с этого критического молекулярного веса можно говорить о полимерах, а его значением удобно нормировать молекулярные веса полимеров. Иногда предпочтительней пользоваться не молекулярными весами, а числом атомов, образующих главную цепь полимера. Но принцип подхода к проблеме от этого не изменяется.

Обычно принимают, что при молекулярных весах выше критического под действием приложенного к полимеру напряжения сдвига может изменяться плотность узлов сетки макромолекул. Это приводит к непропорционально быстрому повышению скорости деформации — проявляется аномалия вязкости, оцениваемая отношением вязкости при нулевом сдвиге к кажущейся вязкости при заданном напряжении. С увеличением длины макромолекулярных цепей и соответственно плотности сетки зацеплений аномалия вязкости усиливается. Вместе с тем с повышением плотности сетки зацеплений ее изменение наступает при все более высоких напряжениях сдвига. Этим объясняется тот известный из литературы факт, что у линейных полимеров узкого распределения с молекулярными весами, намного превосходящими критический, ньютоновский режим течения наблюдается вплоть до очень высоких значений напряжений.

Однако до сих пор не было обращено внимание на два важных обстоятельства: на существование резко выраженного критического напряжения, до которого вязкость полимера является приблизительно постоянной; во-вторых, на то, что даже у монодисперсных полимеров при понижении температуры может наблюдаться значительная аномалия вязкости.

Теории [2—5], опирающиеся на представление о сеточном строении полимеров или на эквивалентные этому представлению механические модели, указывают на то, что при молекулярных весах, превосходящих примерно пять критических, увеличение скорости деформации (частоты) должно приводить к переходу полимерной системы в высокоэластическое (каучукоподобное) состояние. Этому переходу соответствует прекращение относительных перемещений центров тяжести макромолекул и снижение вследствие этого диссипативных потерь, что вызывает появление максимума на зависимости модуля потерь от частоты. Величина максимальных потерь не должна зависеть от молекулярного веса, она должна очень слабо изменяться с температурой (повышаться пропорционально абсолютной температуре). Частота, отвечающая максимуму потерь, должна изменяться обратно пропорционально начальной вязкости, что определяет тем самым ее зависимость от молекулярного веса и температуры.

У монодисперсных высокомолекулярных линейных полимеров переход из текучего в высокоэластическое состояние выражен резко. Он совершается в узком интервале скоростей деформаций (частот).

Теории рассматривают переход полимеров из одного физического состояния в другое для гармонических режимов деформирования с малыми амплитудами. Априори невозможно предсказать, каковы критерии перехода полимеров в высокоэластическое состояние и как будет развиваться этот переход в условиях неограниченно больших деформаций. К этой фундаментальной проблеме примыкает другая не менее важная. Возможно ли реализовать установившееся течение — накопление неограниченно большой деформации, если несшитый полимер переходит в высокоэластическое состояние?

Работами лаборатории реологии Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР было показано [6], что простая ситуация существует для полимеров узкого распределения, у которых молекулярный вес превосходит десять критических. Они отличаются высокой плотностью узлов зацеплений и вследствие этого высокой однородностью распределения сегментов между зацеплениями. Поэтому сетка макромолекул

может выдерживать большие напряжения без сколько-нибудь значительного изменения плотности узлов зацеплений, и ньютоновское течение резко сменяется переходом полимера в высокоэластическое состояние. Поскольку критические скорости деформации и напряжения определяют состояние, граничное с ньютоновским режимом течения, они находятся в простой связи с тем, что предсказывается теориями, рассматривающими вязкоупругие характеристики полимерных систем при их деформировании с малыми амплитудами на различных частотах. Неожиданным является

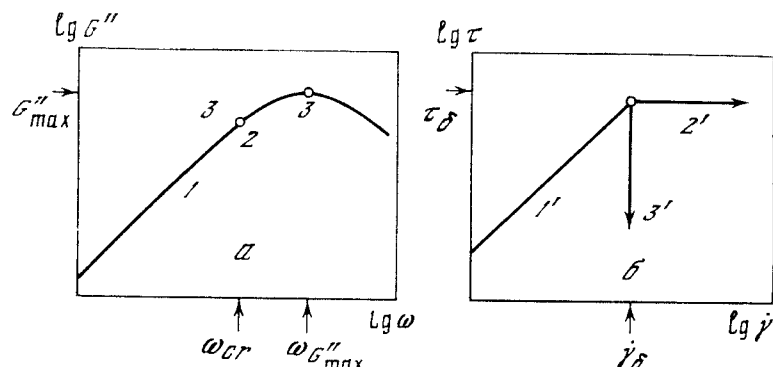


Рис. 1. Корреляция условий перехода из текучего в высокоэластическое состояние линейных высокомолекулярных полимеров узкого распределения по данным динамических испытаний с малыми амплитудами и результатам опытов в капиллярных и ротационных вискозиметрах

a — зависимость модуля потерь от круговой частоты; 1 — конечная зона — область пропорциональности модуля потерь и частоты; 2 — область непропорциональности; 3 — максимум, отвечающий переходу в высокоэластическое состояние

b — зависимость напряжения от скорости сдвига: 1 — установившееся ньютоновское течение; 2 — срыв, скачкообразное увеличение объемного расхода вследствие потери адгезии полимера к стенкам канала; 3 — падение крутящего момента в ротационных устройствах вследствие потери адгезии полимера к рабочим поверхностям G''_{max} , τ_δ не зависят от молекулярного веса и очень слабо зависят от температуры; ω_{cr} , $\omega_{G''_{max}}$, $\dot{\gamma}_\delta$ обратно пропорциональны начальной вязкости и M [3, 5]

то, что накопление довольно значительной обратимой деформации (порядка 100—200%) не оказывает существенного влияния на рассматриваемый переход.

При сдвиге важное значение имеет адгезия полимера к поверхности твердого тела, относительно которой происходит его деформирование. Когда полимер находится в текучем состоянии, всегда можно принять, что он проявляет совершенную адгезию к твердой поверхности. Но в высокоэластическом состоянии полимер ведет себя как квазисшитое тело. Именно исходя из этой концепции можно говорить о потере полимерами текучести при переходе их в высокоэластическое состояние.

При переходе полимера в высокоэластическое состояние нарушается его адгезия к поверхности твердых тел. При экструзии это приводит к пристенному скольжению полимера в канале, что вызывает повышение расходов в сотни и тысячи раз. В ротационных устройствах отрыв полимера от рабочей поверхности сопровождается падением крутящего момента до нуля. Следовательно, именно нарушение адгезии полимера к твердым поверхностям позволяет обнаружить в четкой форме переход полимера из текучего в высокоэластическое состояние — по скачкообразному изменению параметров, характеризующих поведение полимера при деформировании, что схематически показано на рис. 1. Здесь обращено внимание на корреляцию условий оценки перехода полимера в высокоэластическое состояние на режимах их испытаний с малыми амплитудами и по потере полимерами адгезии к ограничивающим их поверхностям при задании больших деформаций.

В связи со сказанным возникает ряд проблем:

1. Какими методами можно оценивать деформируемость несшитых полимеров в высокоэластическом состоянии. Что это невозможно осуществить в условиях сдвиговых опытов — теперь очевидно. Можно ли это реализовать при одноосном растяжении? До настоящего времени это было неизвестно.

2. Можно ли предотвратить пристенное скольжение и обеспечить адгезию полимеров к твердым поверхностям в условиях сдвиговых опытов, повышая давление? Как использовать падение адгезии полимеров к твердым поверхностям для форсирования режимов их движения?

Следующий вопрос относится к соотношению условий проявления полимерами узкого распределения аномалии вязкости и переходу в высокоэластическое состояние. Переход полимеров в это состояние на режимах неньютоновского течения следует ожидать для образцов полимеров с молекулярными весами порядка пяти их критических значений, когда еще не достигнута высокая однородность сегментной плотности. Может ли снижение эффективной плотности зацеплений под влиянием деформирования отодвигать переход полимера в высокоэластическое состояние в сторону более высоких скоростей деформации? Действительное положение в этой практически очень важной области молекулярных весов остается неясным.

Понижение температуры должно вызвать замедление процесса образования сетки зацеплений. Поэтому изменение ее плотности под влиянием деформирования полимера, а соответственно и аномалия вязкости должны сильнее проявляться при понижении температуры. Следовательно, при более низких температурах высокоэластическое состояние может граничить с неньютоновским режимом течения. Энергия активации образования сетки зацеплений очень низкая. Поэтому для перехода от ньютоновского режима течения к неньютоновскому при высоких напряжениях сдвига необходимо очень значительное снижение температуры. Далее это будет рассмотрено более подробно.

Полидисперсность оказывает огромное влияние на весь комплекс вязкоупругих свойств полимерных систем.

Рассмотрим полимерную систему, которая содержит компоненты с молекулярными весами выше критического. Тогда легко может быть достигнута скорость деформирования, при которой наиболее высокомолекулярный компонент перейдет в высокоэластическое состояние. При этом понизится его вклад в диссипативные потери системы, и он перейдет в состояние высокоэластического наполнителя. Снижение диссипативных потерь при скоростях сдвига, отвечающих переходу высокомолекулярного компонента в высокоэластическое состояние, означает уменьшение эффективной вязкости. В этом проявляется второй механизм аномалии вязкости у линейных гомополимеров (первый, как указывалось выше, обусловлен изменением плотности узлов зацеплений). Естественно, что влияние высокомолекулярных компонентов на режим течения полимерной системы зависит от молекулярно-весового распределения.

Допустим, что в полимерной системе содержатся высокомолекулярные компоненты. Тогда при приближении к критическому значению напряжения сдвига, характерному для данного полимергомологического ряда, наблюдается резкое увеличение скорости деформации. Однако у полидисперсных полимеров отсутствует скачкообразный переход из текучего в высокоэластическое состояние, что типично для высокомолекулярных образцов узкого распределения.

Наличие низкомолекулярных компонентов может обеспечивать адгезию системы относительно поверхности твердых тел, когда высокомолекулярные компоненты уже перешли в высокоэластическое состояние. В таких условиях пристенное скольжение не проявляется. Однако при большом содержании высокомолекулярных компонентов может произойти

разрыв сплошности внутри деформируемой среды. Это вызывается тем, что, как будет показано ниже, в высокоэластическом состоянии у полимеров не могут развиваться неограниченно большие деформации. Они или претерпевают разрыв сплошности, или отрываются от измерительной поверхности, с которой находились в контакте при деформировании на докритических режимах.

При невысоком содержании высокомолекулярных компонентов податливость системы чрезвычайно увеличивается. Тогда первостепенное значение приобретает весь комплекс явлений, обусловленных большими обратимыми деформациями, — большие входовые эффекты, вихреобразование и пульсации во входовой зоне каналов при экструзии, вторичные течения в ротационных приборах и т. д.

Таким образом, в пределах одного полимергомологического ряда с повышением напряжений и скоростей сдвига в зависимости от состава полимерных систем могут наблюдаться резко различные явления: от потери текучести у высокомолекулярных образцов узкого распределения до явлений, обусловленных развитием огромных обратимых деформаций у полидисперсных систем широкого распределения с небольшим содержанием очень высокомолекулярных компонентов.

Важнейшее значение имеет определение граничных условий, при которых в зависимости от состава полимерных систем один тип поведения полимерной системы сменяется другим. Пока что в этом направлении сделано мало.

Условия перехода полимера из текучего в высокоэластическое и стеклообразное состояния могут быть наиболее строго охарактеризованы на основе измерения их вязкоупругих свойств на режимах гармонических колебаний с малыми амплитудами. Перейдем к рассмотрению некоторых результатов этих измерений и сопоставим их с данными, получаемыми в капиллярных и ротационных вискозиметрах, а также при циклическом деформировании с большими амплитудами. Остановимся также на основном растяжении.

ДИНАМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И СТАЦИОНАРНОЕ ТЕЧЕНИЕ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ УЗКОГО МВР В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР, ЧАСТОТ И СКОРОСТЕЙ СДВИГА

Среди линейных полимеров очень удобными объектами исследования являются полибутadiены, которые получают анионной полимеризацией. Они доступны в виде узких фракций и отличаются низкими температурами стеклования. Их можно исследовать в широком интервале температур, вплоть до $T/T_g = 2,5$. Критический молекулярный вес полибутadiенов составляет всего около 6000 [7]. Поэтому можно исследовать образцы полибутadiенов, у которых M/M_c достигает и даже превосходит 100.

Зависимость вязкоупругих свойств полибутadiенов от молекулярного веса была рассмотрена ранее [8]. Было показано, что при $(M/M_c) \geq 10$ максимальное значение модуля потерь ($G''_{\max}$) не зависит от молекулярного веса. С погрешностью, не превосходящей 10%, модули потерь пропорциональны частоте до ее значения $\omega_{cr} = 0,1 \omega_{G''_{\max}}$, где $\omega_{G''_{\max}}$ — частота, отвечающая максимуму модуля потерь. Частоты ω_{cr} и $\omega_{G''_{\max}}$ изменяются обратно пропорционально начальной вязкости (η_0), что однозначно определяет зависимость этих величин от молекулярного веса и температуры. Область непропорционального изменения G'' и ω охватывает диапазон трехкратного изменения G'' . Очень слабо выраженная непропорциональность изменения G'' и ω , наблюдаемая к тому же в узком диапазоне значений этих величин, делает достаточно надежной корреляцию динамиче-

ских характеристик и параметров, определяющих режимы установившегося течения.

Установившееся течение в каналах круглого и прямоугольного сечений может быть реализовано только до напряжений сдвига, численно равных $G''_{\max}$. При достижении этого критического значения напряжения сдвига наблюдается явление срыва — объемный расход возрастает скачкообразно. Скачок расхода тем больший, чем длиннее канал. Это объясняется просто. При достижении критического режима деформирования резко падает адгезия полимера к стенке канала, и он выбрасывается из него с тем большей скоростью, чем больше давление, действующее на входе в канал.

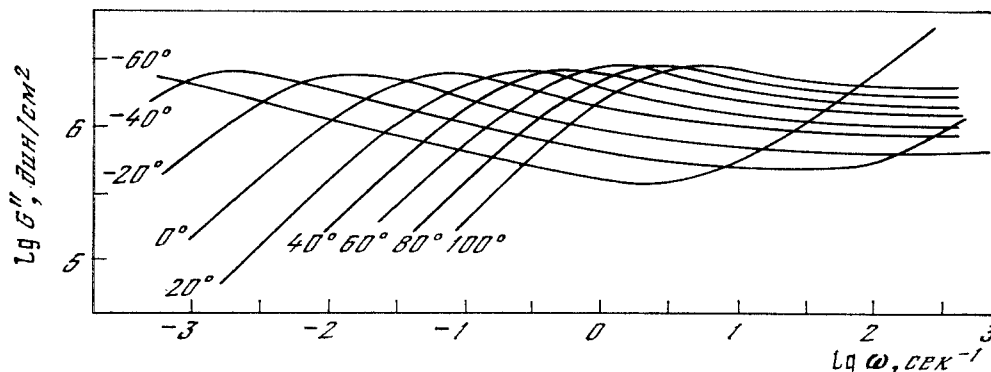


Рис. 2. Частотная зависимость модуля потерь полибутадиена ($M_v = 3,2 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 1,05$)

В полном соответствии с тем, что было найдено для зависимости вязкоупругих свойств полимеров от частоты при малых амплитудах, критическое напряжение сдвига, при котором появляется срыв, не зависит от молекулярного веса, а критическая скорость сдвига изменяется обратно пропорционально начальной вязкости. При этом критическая скорость сдвига всегда несколько меньше круговой частоты $\omega_{G''_{\max}}$, отвечающей

значениям $G''_{\max}$. Это] может быть обусловлено одной из двух причин: возмущающим действием зон входа полимера в канал и выхода из него или влиянием накопления больших обратимых деформаций на переход полимера из текучего в высокоэластическое состояние.

В первом приближении можно принять, что у линейных высокомолекулярных полимеров узкого распределения срыв скачкообразно сменяет ньютоновское течение. Однако более тщательное рассмотрение режимов установившихся течений показывает, что даже в случае полимеров очень узкого распределения при приближении к срыву всегда наблюдается аномалия вязкости. При этом непропорциональность напряжений и скоростей сдвига того же масштаба, что и для зависимости $G^*(\omega)$.

Перейдем теперь к обсуждению новых данных, полученных Л. П. Ульяновым, В. В. Баранчевой и Ю. Г. Яновским для зависимости вязкоупругих свойств полибутадиенов от температуры. На рис. 2 показано, как в очень широком интервале температур модуль потерь изменяется в функции частоты. Нижние участки конечных зон отвечают условию $G'' \sim \omega$, т. е. постоянным значениям динамической вязкости. Протяженность зон перехода от пропорциональности G'' и ω до максимумов слабо зависит от температуры. Протяженность этих зон незначительна. Она составляет один десятичный порядок по частоте и отвечает примерно трехкратному изменению G'' .

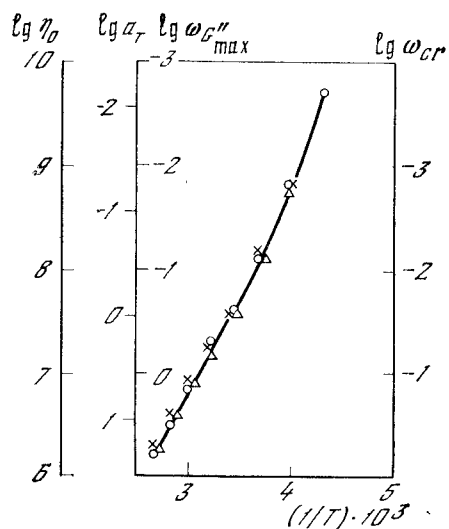


Рис. 3. Температурная зависимость начальной вязкости (η_0) ($\times$), коэффициента приведения (a) (Δ) и частот, отвечающих максимуму модуля потерь ($\omega_{G_{\max}}$) ($\circ$) и появлению непропорциональности его изменения с частотой (ω_{cr}); для полибутадиена ($M_v = 3,2 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 1,05$)

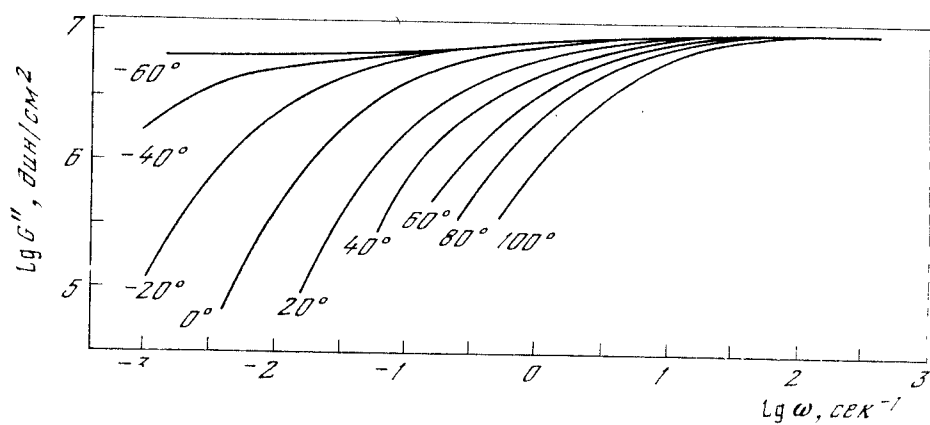


Рис. 4. Частотная зависимость модуля накопления полибутадиена ($M_v = 3,2 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 1,05$)

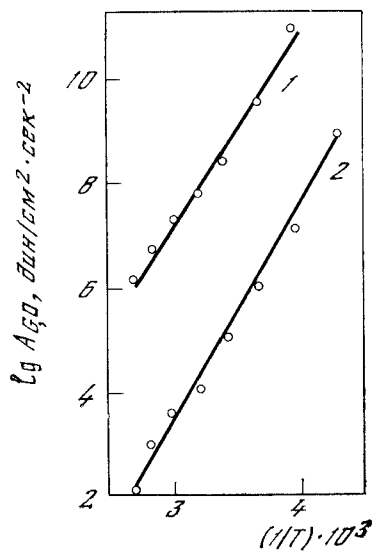


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента эластичности полибутадиенов

1 — $M_v = 3,2 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 1,05$; 2 — $M_v = 8,9 \cdot 10^4$; $M_w/M_n = 1,35$

Максимумы четко разделяют области текучести (конечные зоны) и высокоэластичности. Высота максимумов снижается с понижением температуры несколько слабее, чем абсолютная температура. В строгом соответствии с теорией смещение максимумов по оси частот определяется изменением с температурой начальной вязкости или, что то же самое, динамической вязкости в той области ее значений, где она не зависит от частоты. Это иллюстрирует рис. 3, из которого видно, что изменение с температурой начальной вязкости и частот, отвечающих максимумам и переходу к замедленному увеличению модуля потерь, описывается одной зависимостью.

Зависимость модуля накопления от частоты приведена на рис. 4. Когда достигается область низких частот, в которой модуль накопления изменяется пропорционально квадрату частоты, тогда должна строго удовлетворяться следующая совокупность простых соотношений:

$$\eta'_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''}{\omega} = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \frac{P_{12}}{\dot{\gamma}} = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \eta_0,$$

$$A_{G,0} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'}{\omega^2} = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \frac{P_{11} - P_{22}}{2\dot{\gamma}^2} = \frac{1}{2} \xi_0,$$

$$G_0 = 2 \frac{\eta_0^2}{\xi_0} = \frac{(G'')^2}{G'}.$$

Здесь η'_0 и η_0 — начальные значения динамической вязкости и вязкости при установившемся течении; $A_{G,0}$ и ξ_0 — начальные значения коэффициентов эластичности и нормальных напряжений; G_0 — начальное значение модуля сдвига для установившегося течения.

Температурная зависимость коэффициента эластичности показана на рис. 5. Поскольку энергия активации развития нормальных напряжений в 2 раза превосходит энергию активации вязкого течения, модуль высокой эластичности при нулевом сдвиге не зависит от температуры. При температурах от -20 до $+40^\circ \text{C}$, когда была надежно установлена квадратичная зависимость модуля накопления от частоты, модуль высокой эластичности для образца полибутадиена с мол. весом $3,2 \cdot 10^5$ при нулевом сдвиге оказался равным $(3,6 \pm 0,4) \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2$.

Наиболее полно вязкоупругие свойства полимеров описываются зависимостью комплексного модуля (G^*) от частоты. Приведенная на рис. 6 зависимость $|G^*|(\omega)$ имеет важное значение, потому что в ряде работ была установлена эмпирическая корреляция этой функции и зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига на установившихся режимах течения, если принять, что скорость сдвига численно равна круговой частоте. Теперь на основе сказанного можно установить границу такого рода корреляции. Она определяется штриховой линией, которая соответствует максимумам зависимости $G''(\omega)$. Выше штриховой линии расположена зона, запрещенная для корреляции. Невозможно реализовать установившееся течение с параметрами, отвечающими этой зоне, так как она описывает переход полимера в высокоэластическое состояние и дает его характеристику в этом состоянии. Важным является тот факт, что в области высоких значений комплексного модуля он изменяется с частотой при низких температурах более медленно. Это позволяет предсказать значительное усиление аномалии вязкости при понижении температуры в области высоких напряжений сдвига.

Рассмотрение вязкоупругих свойств высокомолекулярных узких фракций линейных полимеров завершим, обратившись к зависимости комплексной вязкости от частоты. Она приведена на рис. 7. Здесь с особой наглядностью видно, как с изменением температуры смещается зона независимости комплексной вязкости от частоты (обозначена на рисунке пунктирной линией), а следовательно, и независимости вязкости от скорости сдвига

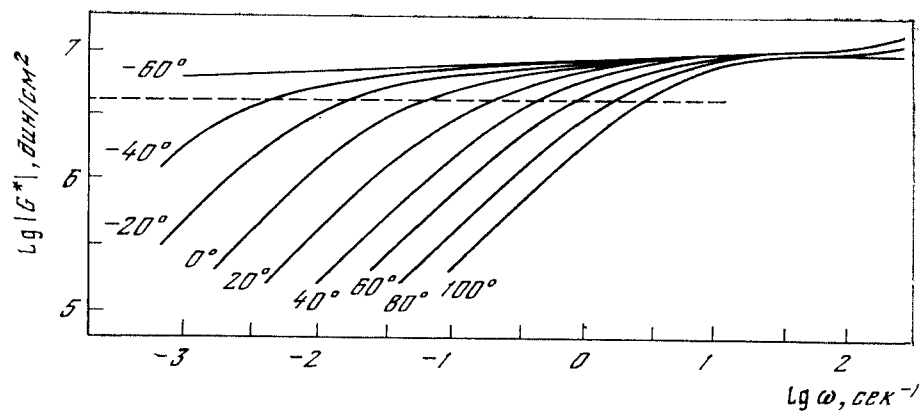


Рис. 6. Частотная зависимость абсолютной величины комплексного модуля полибутадиена ($M_v = 3,2 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 1,05$)

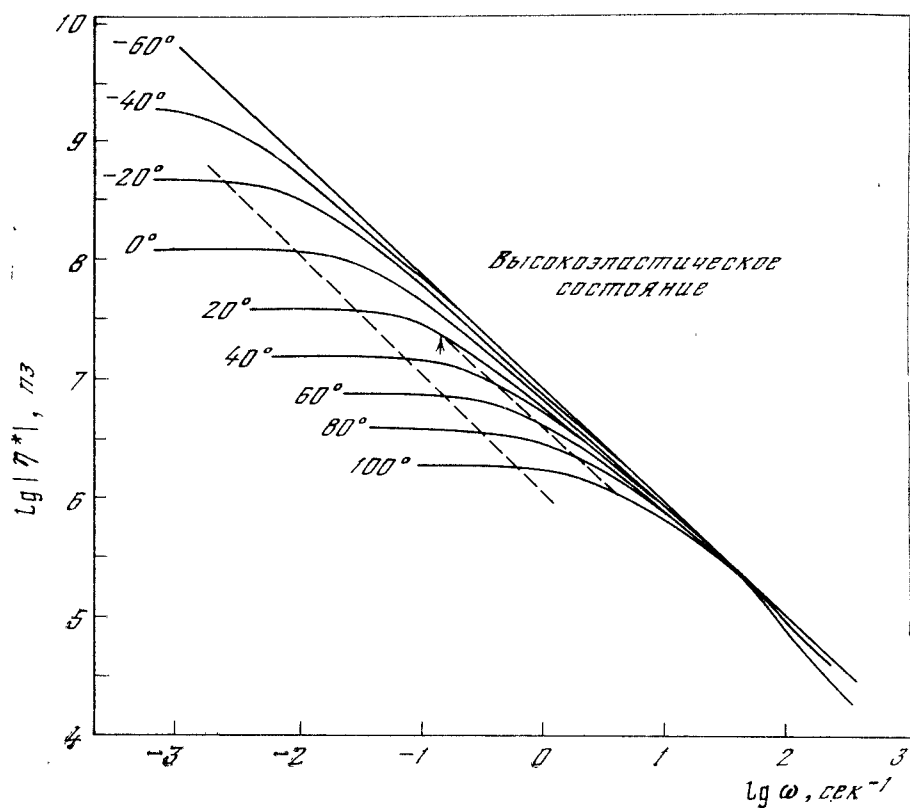


Рис. 7. Частотная зависимость абсолютной величины комплексной вязкости полибутадиена ($M_v = 3,2 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 1,05$)

Рис. 8. Зависимость эффективной скорости сдвига от напряжения сдвига на стенке капилляра и эффект срыва у полибутадиена ($M_v = 1 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 1,1$)

на установившихся режимах течения. На кривой для 20° стрелкой отмечена точка, отвечающая эффекту срыва (принимается равенство $\omega = \dot{\gamma}$). Из данных рис. 7 хорошо виден масштаб проявления аномалии вязкости, который может наблюдаться у высокомолекулярных линейных полимеров узкого распределения.

Остановимся теперь на результатах опытов, проводившихся Е. К. Борисенковой на капиллярном вискозиметре постоянных давлений в очень широком диапазоне температур. Они приведены на рис. 8. Во всем исследованном диапазоне температур критическое напряжение сдвига, отвечающее срыву, сохраняет постоянное значение. Однако с понижением температуры обнаруживается новый факт, следующий из рассмотрения результатов измерений комплексного модуля. Ниже примерно $1,5 T_g$ в области высоких напряжений сдвига все сильнее проявляется аномалия вязкости.

МОДЕЛЬНЫЕ БИНАРНЫЕ СМЕСИ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ УЗКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Перейдем к простейшим бинарным смесям, в которых оба компонента — высокомолекулярные соединения ($M/M_c \gg 5$). В последние годы был опубликован ряд работ, в которых даются результаты подробных

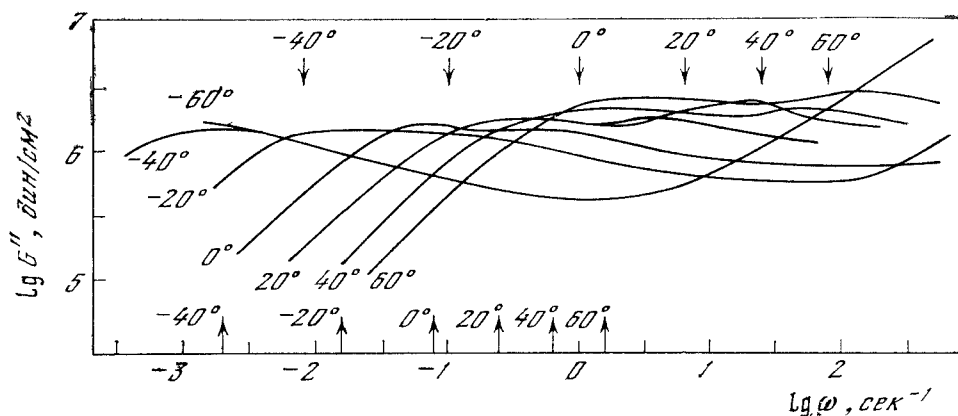
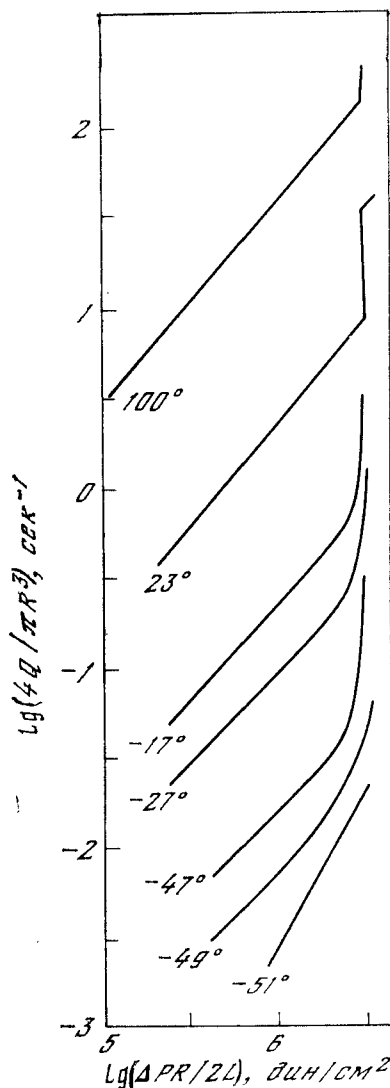


Рис. 9. Частотная зависимость модуля потерь от частоты у бинарной смеси полибутадиена, содержащей две объемные доли низкомолекулярного компонента ($M_1 = 8,5 \cdot 10^4$; $M_w/M_n = 1,35$; $M_2 = 3,2 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 1,05$)

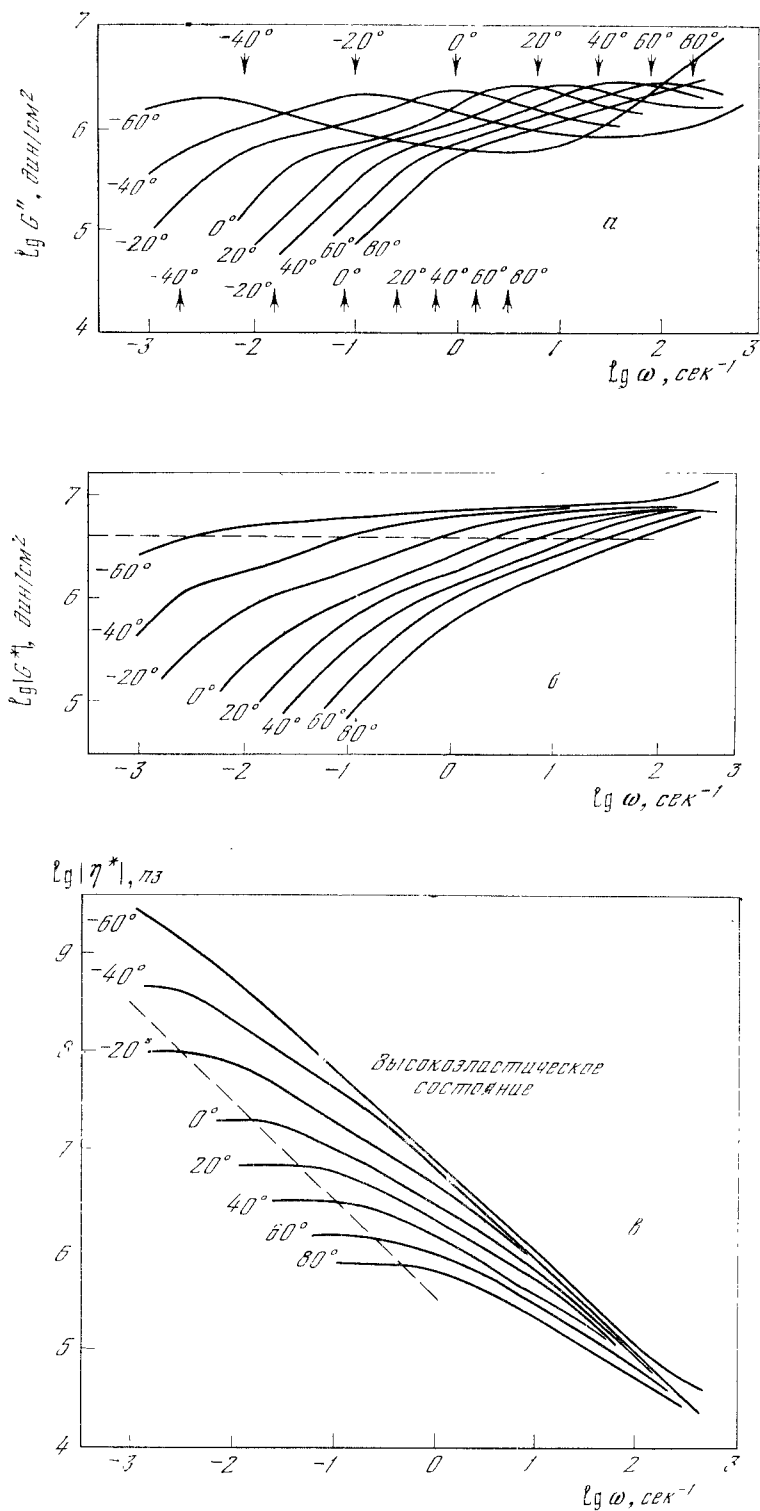


Рис. 10. Частотная зависимость модуля потерь, абсолютных величин комплексного модуля и комплексной вязкости у бинарной смеси полибутадиенов, содержащей равные доли компонентов ($M_1 = 8,5 \cdot 10^4$; $M_w/M_n = 1,35$; $M_2 = 3,2 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 1,05$)
 а — модуль поте; б; в — комплексный модуль; в — комплексная вязкость

измерений вязкоупругих свойств смесей полистиролов [9—14] и полиметил-метакрилатов [15]. Однако в случае смесей полибутадиенов, у которых $M/M_c \simeq 15$ и $M/M_c \simeq 50$, могут быть получены более четкие результаты. Измерения должны проводиться в широком интервале температур с учетом того, что все опубликованные до сих пор работы относятся к постоянной температуре. Соответственно В. В. Барапчевской и Ю. Г. Яновским были исследованы смеси, содержавшие 0,2; 0,5 и 0,7 объемных долей более низкомолекулярного компонента. Основные результаты приведены на рис. 9—12.

Наиболее показательными являются графики зависимости $G''(\omega)$, наименее интересными — зависимости $|G^*|$ и $|\eta^*|$ от частоты. Характер температурной зависимости $\omega G''_{\max}$ и начальных значений параметров, описывающих вязкоупругие свойства бинарных смесей такой же, как и у исходных компонентов. Это иллюстрируется рис. 11.

Для упрощения и большей наглядности сопоставим между собой частотную зависимость модулей потерь исходных компонентов и их смесей при двух температурах так, как это показано на рис. 13. Рассмотрим сначала случай относительно небольшого содержания более низкомолекулярного компонента. При высоких температурах наблюдаются два максимума модуля потерь, хотя они слабо выражены. С понижением температуры на частотной зависимости модуля потерь появляется плато, охватывающее всю область частот, расположенную между максимумами обоих компонентов. Это значит, что с понижением температуры проявление индивидуальности компонентов в смеси ослабляется.

При равных долях компонентов на кривых зависимости $G''(\omega)$ появляется характерная точка перегиба. Она отвечает частоте, близкой к максимуму модуля потерь более высокомолекулярного компонента, и свидетельствует о его переходе в высокоэластическое состояние. У рассматриваемых смесей при всех температурах наблюдается максимум модуля потерь, совпадающий с модулем потерь более низкомолекулярного компонента.

В смесях с низким содержанием высокомолекулярного компонента его присутствие обнаруживается по характерному изменению хода кривых $G''(\omega)$ в области частот, при которых этот компонент переходит в высокоэластическое состояние.

Из данных по вязкоупругим свойствам бинарных смесей следуют важные выводы.

1. В широком диапазоне составов бинарных смесей обнаруживается переход высокомолекулярного компонента в высокоэластическое состояние.

2. В широком диапазоне частот вязкоупругие свойства смесей полимеров (полидисперсные системы) не могут быть описаны теориями, вводящими усредненные параметры, подобные среднему характерному времени релаксации.

3. Индивидуальное влияние компонентов на свойства смесей усиливается с повышением температуры.

4. Особенности вязкоупругих свойств смесей высокомолекулярных полимеров несовместимы с представлением о единой сетке хаотически перепутанных макромолекул различной длины, так как концепция хаотически перепутанных цепей никак не предполагает раздельного проявления ими этих свойств. Такая точка зрения выдвигалась уже в работах лаборатории реологии Института нефтехимического синтеза АН СССР [6, 9], а также школой Ш. Оноги [10]. Сейчас может быть сделано более основательное предположение о несовершенной совместимости высокомолекулярных компонентов вследствие зависимости их структурной упорядоченности от молекулярного веса и температуры. Это свидетельствует о несостоятельности концепции единой сетки хаотически перепутанных цепей различной длины, которая не предполагает раздельного проявления вязкоупругих свойств компонентов.

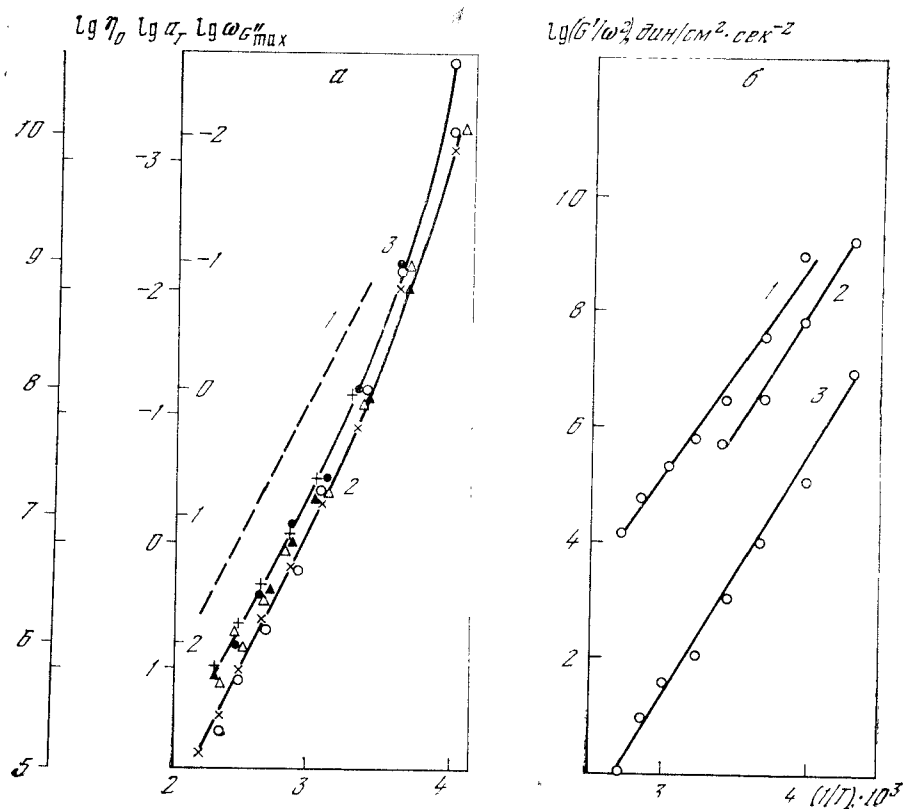


Рис. 11. Температурная зависимость параметров, характеризующих вязкоупругие свойства полибутадиенов и их бинарной смеси, содержащей равные доли компонентов ($M_1 = 8,5 \cdot 10^4$; $M_w/M_n = 1,35$; $M_2 = 3,2 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 1,05$)

а — начальная вязкость (1), коэффициент приведения (2) и частота, отвечающая максимумам зависимостей модуля потерь (3); б — коэффициент эластичности; $\times$, $+$ — высокомолекулярный компонент, Δ , $\bullet$ — смесь, $\circ$, $\bullet$ — низкомолекулярный компонент

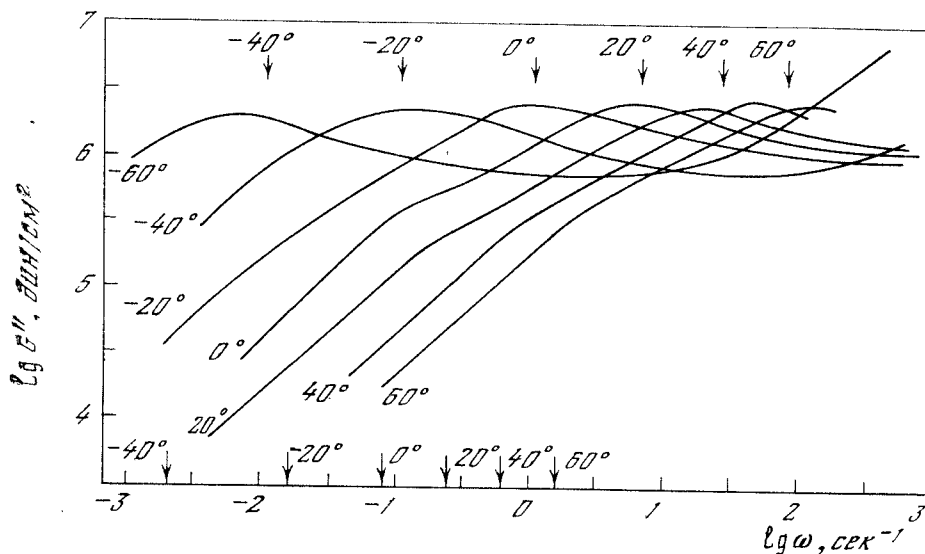


Рис. 12. Частотная зависимость модуля потерь бинарной смеси полибутадиенов, содержащей восемь объемных долей низкомолекулярного компонента

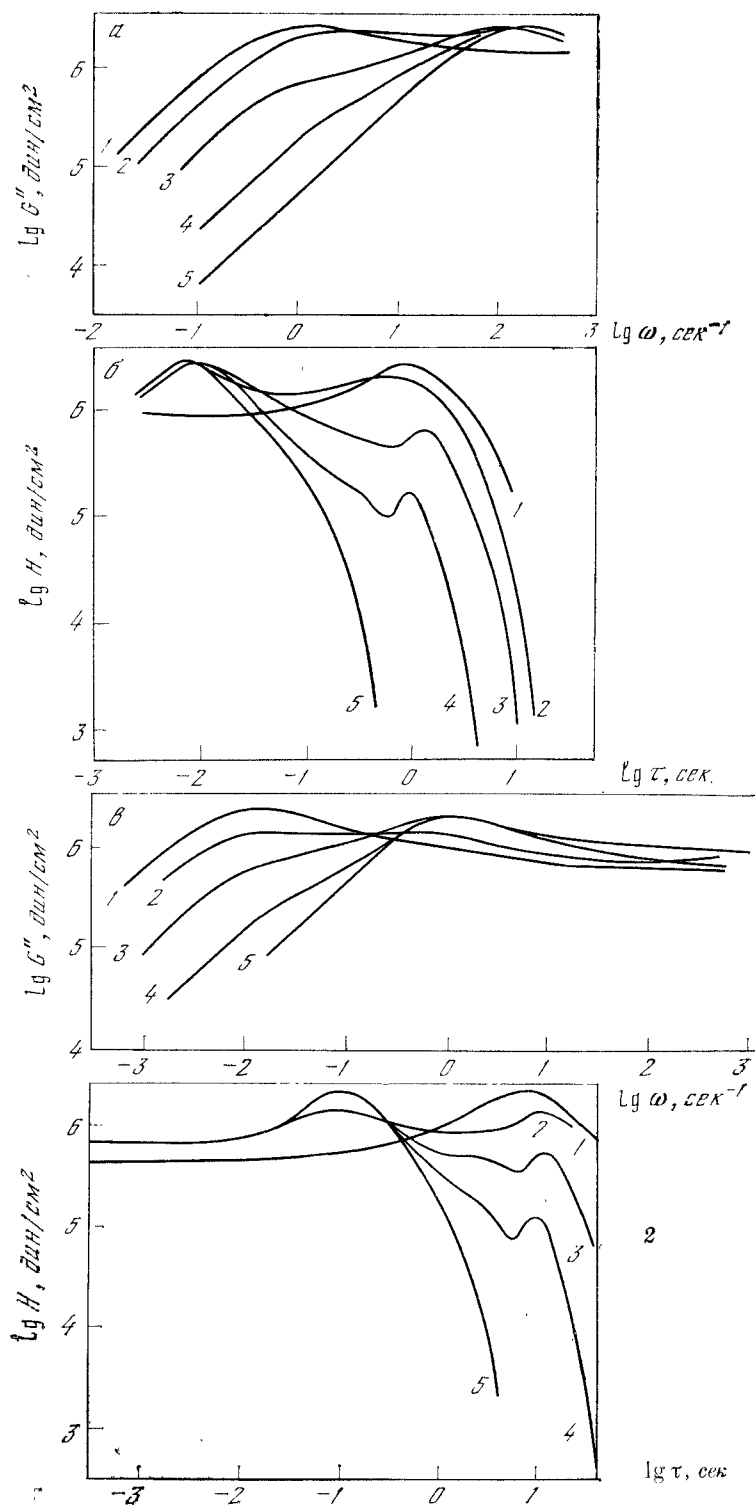


Рис. 13. Вязкоупругие характеристики полибутадиенов и их бинарных смесей ($M_1 = 8,5 \cdot 10^4$; $M_w/M_n = 1,35$; $M_2 = 3,2 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 1,05$)

1-5 — соответственно высокомолекулярный компонент, 20, 50, 80 и 100% низкомолекулярного компонента; а, б — модуль потерь и релаксационный спектр при 60°C ; в, г — модуль потерь и релаксационный спектр при -20°C

Из сопоставления релаксационных спектров смесей и исходных компонентов следует, что известные из литературы [16—18] методы расчета релаксационных спектров смесей не применимы к рассматриваемому случаю.

Результаты исследований вязкоупругих свойств смесей высокомолекулярных линейных полимеров позволяют прийти к важным заключениям относительно режимов их течения в каналах и, в частности, относительно кривых течения.

При высоком содержании высокомолекулярного компонента, когда его переход в высокоэластическое состояние в смеси проявляется достаточно резко (особенно при повышенных температурах), следует ожидать срыв при низких скоростях сдвига, отвечающих частотам, близким к значению $\omega_{G_{\max}}$. Однако срыв, обусловленный высокомолекулярным компонентом, не может быть резким, так как в системе присутствует низкомолекулярный компонент, еще находящийся в текучем состоянии, что препятствует интенсивному развитию пристенного скольжения. Переходу в высокоэластическое состояние низкомолекулярного компонента должен отвечать второй срыв при напряжениях сдвига, типичном для данного полимергомологического ряда. В интервале скоростей и напряжений сдвига между двумя срывами следует ожидать очень резко выраженную аномалию вязкости. На этом режиме деформирования течет низкомолекулярный компонент, наполненный высокомолекулярным компонентом, механические потери которого понижены, поскольку он перешел в высокоэластическое состояние.

Четкость проявления в смесях срыва высокомолекулярного компонента зависит от его содержания. Она должна возрастать с увеличением различия молекулярных весов компонентов.

При снижении концентрации высокомолекулярного компонента в интервале скоростей сдвига, отвечающих частотам перехода в высокоэластическое состояние обоих компонентов, должно наблюдаться неньютоновское течение смеси. Наиболее сильную аномалию вязкости можно ожидать при соотношении компонентов, близком к 5 : 5 (см. рис. 13).

В области высокого содержания низкомолекулярного компонента он оказывает доминирующее влияние: аномалия вязкости уменьшается, и срыв наступает при скоростях сдвига низкомолекулярного компонента.

Все сказанное блестяще согласуется с показанными на рис. 14 результатами опытов Е. К. Борисенковой в капиллярном вискозиметре.

Больше того, концепция перехода высокомолекулярных компонентов в высокоэластическое состояние, когда низкомолекулярные еще находятся в текучем состоянии, позволяет количественно оценивать зависимость вязкости от скорости сдвига вплоть до критической скорости, отвечающей срыву. Этот подход основывается на простой, предложенной А. Я. Малкиным, идее об аддитивности потерь. А это означает следующее. С увеличением частоты после достижения максимума модуль потерь снижается, причем это снижение может охватывать интервал нескольких десятичных порядков частоты. Следовательно, после того как достигнута критическая скорость сдвига, отвечающая переходу высокомолекулярного компонента в высокоэластическое состояние, при дальнейшем увеличении скорости сдвига диссипативные потери, обусловленные им, будут снижаться, что в условиях установившегося течения означает уменьшение вязкости. Таким образом, появляется новая концепция о природе аномалии вязкости в полидисперсных системах.

Граница установившихся режимов течения высокомолекулярных линейных полимеров определяется срывом, который в свою очередь обусловлен потерей их адгезии к твердой стенке, и эффектом пристенного скольжения. Тогда возникает вопрос о возможности подавления пристенного скольжения под действием гидростатического давления. Опыты, поставленные Ю. Я. Подольским и Н. М. Смирновой на ротационном вискози-

метре, показали, что критическое напряжение срыва не изменяется, и срыв проявляется с одинаковой интенсивностью при давлениях до 600 атм. Поскольку под влиянием давления начальная вязкость увеличивается, то соответственно снижается критическая скорость сдвига — явление нежелательное с точки зрения перерабатываемости полимеров.

Остановимся теперь на доказательстве того, что на режимах перехода полимера в высокоэластическое состояние можно осуществить только ограниченные величины деформации. Эти опыты были поставлены А. И. Исаевым и Е. В. Кацюевичем на ротационном виброреометре, на котором можно было подвергать полимеры циклическому деформированию с различными амплитудами.

Зависимость модуля потерь от частоты при малых амплитудах для исследованных полимеров показана на рис. 15. Стрелка у оси абсцисс

Рис. 14. Зависимость эффективной скорости сдвига от напряжений сдвига на стенке капилляра и эффект срыва у высокомолекулярных полибутадиенов и их смесей при 23° С

Нумерация кривых отвечает составам, указанным в подписи к рис. 13

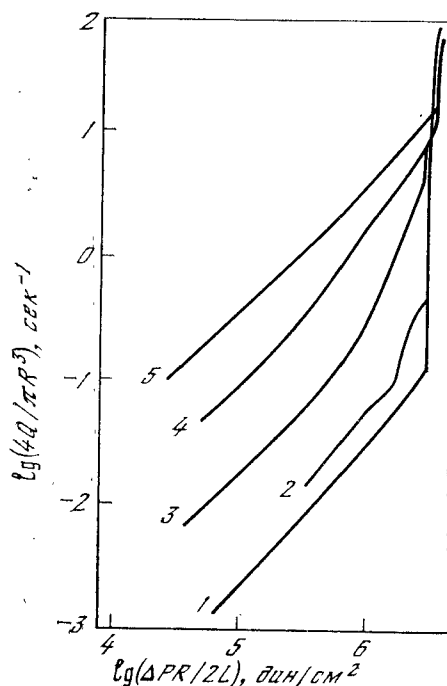
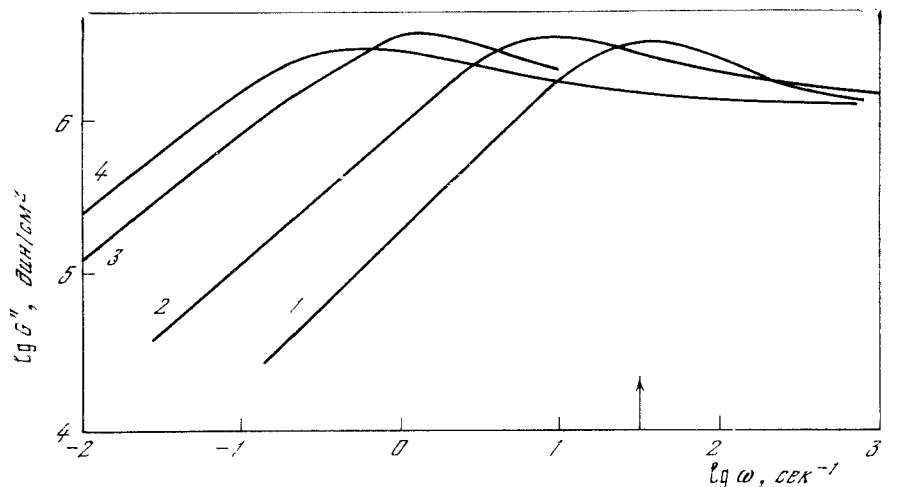


Рис. 15. Частотные зависимости модуля потерь полибутадиенов при 25° С (1—4, соответственно — $M_v = 7,6 \cdot 10^4$; $1,4 \cdot 10^5$; $2,0 \cdot 10^5$; $3,2 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 1,1$)



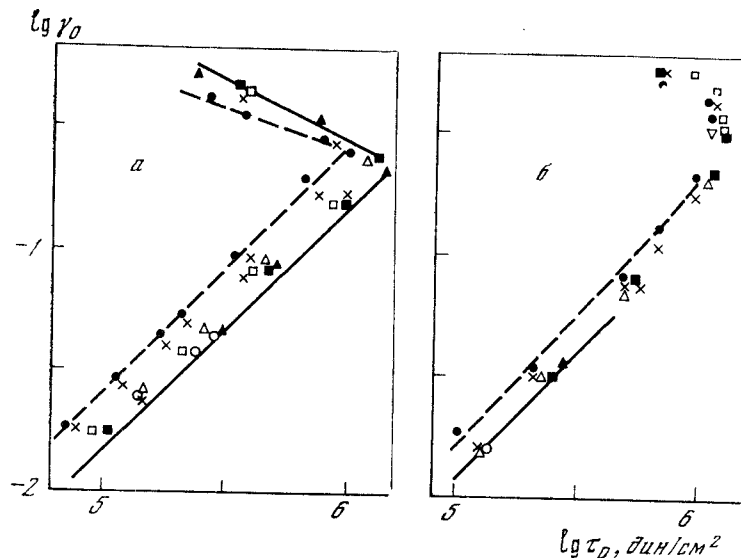


Рис. 16. Зависимость амплитуды деформации от амплитуды напряжения сдвига у полибутадиенов при 25° С, 5 — 100 гц
 а — $M_v = 7,6 \cdot 10^4$; б — $3,2 \cdot 10^5$

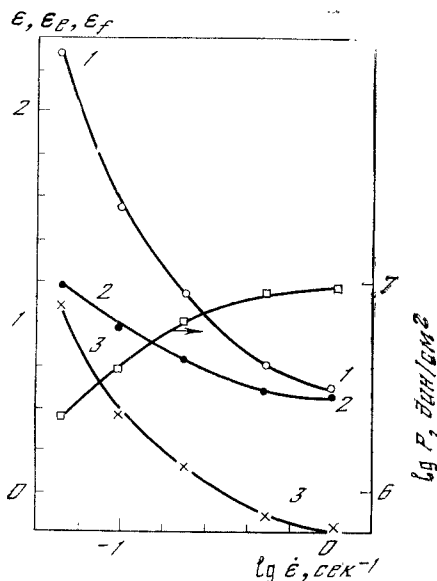


Рис. 17. Зависимость истинного напряжения P , общей ϵ (1), необратимой ϵ_f (2) и обратимой ϵ_e (3) деформации от скорости общей деформации при одноосном растяжении полибутадиена (25° С. $M_v = 2,9 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 1,4$)

указывает наименьшую частоту, при которой проводились опыты. Эта частота соответствует высокоэластическому состоянию полимеров или их переходу в это состояние (полибутадиен с мол. весом $7,6 \cdot 10^4$).

Результаты опытов с заданием больших амплитуд показаны на рис. 16, из которого следует, что при частотах выше 5 гц существует критическая амплитуда деформации, превышение которой приводит к снижению амплитуды напряжения сдвига. Последнее однозначно определяется отрывом полимера от измерительных поверхностей. В этих условиях сердечник и внешний цилиндр могут быть раздвинуты без всякого сопротивления со стороны полимера. Существенно, что величина критической амплитуды деформации составляет всего 25%, тогда как на режимах деформирования до срыва одна только высокоэластическая деформация может достигать более 150%.

Приведенные на рис. 16 результаты опытов по деформированию полибутадиенов с большими амплитудами представляют интерес также и с другой точки зрения. Если под влиянием циклического деформирования

с большими амплитудами полимер отрывается от ограничивающих его поверхностей, то это значит, что он будет оказывать малое сопротивление сдвигу в осевом направлении. Следовательно, задавая колебательный режим поворота одной из поверхностей, ограничивающих полимер в концентрическом зазоре, можно довести его до срыва. Тогда под влиянием давления, действующего в осевом направлении, полимер будет выталкиваться из концентрического зазора с малым сопротивлением и большой скоростью. Существенно и другое обстоятельство. Известно, что в условиях срыва струя полимера имеет правильную неискаженную форму и ее раздутие крайне незначительно. Поэтому переработка полимеров на режимах срыва может представлять интерес не только с точки зрения форсирования режима их течения, но и в отношении структуры экструдированных полимеров.

Заслуживает внимания деформируемость высокомолекулярных линейных полимеров при одноосном растяжении. Относящиеся сюда данные, полученные В. В. Волосевичем, приведены на рис. 17. Отсюда следует, что с увеличением скорости деформации быстро снижается возможность накопления как обратимой (ϵ_e), так и необратимой (ϵ_f) деформации и для напряжений, отвечающих при сдвиге срыву, в условиях одноосного растяжения на ранних стадиях деформирования совершается разрыв образцов.

КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

Как влияет на реологические свойства линейных высокомолекулярных полимеров и рассмотренные выше эффекты введение в них растворителей и олигомеров? По данным [20] лаборатории реологии ИНХС, для концентрированных растворов (в зависимости от молекулярного веса полимера при его объемной доле выше 0,1—0,3) связь основных параметров, характеризующих их вязкоупругие свойства, приведена ниже:

$$\begin{aligned} \varphi_2 > 0,3 \quad M > 5M_c \\ A_{G,0} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'}{\omega^2} \sim c^8; \quad A_{G,0} \sim M^7 \\ G_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{(G'')^2}{G'} \sim c^2; \quad G_0 \text{ не зависят от молекулярного веса} \\ \eta_0 \sim c^5; \quad \eta_0 \sim M^{3,5} \\ \left. \begin{aligned} G''_{\max} &\sim c^2; \quad G''_{\max} \\ G'_{pl} &\sim c^2; \quad G'_{pl} \end{aligned} \right\} \text{ не зависят от молекулярного веса} \\ G'_{pl}/G''_{\max} &= 2,5 \\ \omega_{G''_{\max}} &\sim c^{-2}; \quad \omega_{G''_{\max}} \sim M^{-3,5} \\ \Theta_{\max} = \frac{\eta_0}{G_0} &\sim c^2; \quad \Theta_{\max} \sim M^{-3,5} \\ H_{\max} &\sim c^2; \quad H_{\max} \text{ — не зависят от молекулярного веса.} \end{aligned}$$

Заметим, что здесь $H_{\max}$ — максимальное значение функции, описывающей релаксационный спектр полимерной системы, в области конечной зоны и плато высокой эластичности.

Для гибкоцепных полимеров типа полибутадиена влияние природы растворителя на вязкоупругие свойства концентрированных растворов несущественно [21].

С уменьшением концентрации полимера снижается плотность сетки зацеплений макромолекул — тем самым облегчается ее изменение под

действием деформирования. Соответственно усиливается аномалия вязкости. Ее появление смещается в область более низких напряжений и скоростей сдвига (по квадратичному закону в зависимости от концентрации).

У концентрированных растворов, так же как и у полимеров в блоке, при повышении скорости деформации наблюдается переход в высокоэластическое состояние. Ему сопутствует эффект срыва и снижение диссипативных потерь у компонентов полимерной системы, перешедших в высокоэластическое состояние. Переход полимерной системы в высокоэластическое состояние и развитие в ней неньютоновского режима течения — релаксационные процессы. У концентрированных растворов полимеров узкого распределения они одинаково определяются некоторым характерным, например максимальным, временем релаксации. Поэтому такое характерное время релаксации или набор времен можно использовать для модельного описания неньютоновского поведения полимерных систем. Однако по молекулярному механизму явления аномалии вязкости, обусловленные, с одной стороны, понижением плотности сетки зацеплений, с другой — снижением диссипативных потерь при переходе полимера в высокоэластическое состояние, существенно различны. Необходимо учитывать оба механизма. Сложность проблемы заключается в оценке их относительной роли, так как с понижением концентрации полимера даже тогда, когда несомненно совершается переход полимера в высокоэластическое состояние, этот переход у растворов не может быть таким резким, как у полимера в блоке. К этой проблеме примыкает другая, не менее важная.

У растворов высокомолекулярных полимеров невысокой концентрации могут быть получены кривые течения S-образной формы, у которых имеются две ветви ньютоновского течения. Однако при снижении концентрации полимера переход от неньютоновского течения к срыву становится все более плавным и, так же как у полимеров в блоке, при высоких расходах наблюдается режим движения полимерной системы в канале, внешне сходный с верхней ньютоновской ветвью кривых течения. Но это сходство обманчиво, так как на режимах срыва отсутствует ламинарное течение [22]. Следовательно, по виду зависимости расхода от перепада давления в канале нельзя иметь суждения о природе режима деформирования полимерной системы. По-видимому, только исследование структуры потока растворов полимеров может определить критерии различия этих двух случаев.

Рассмотрены вязкоупругие свойства линейных гибкоцепных полимеров узкого распределения, у которых $M > 5M_c$ (M_c отвечает образованию пространственной сетки зацеплений), их смесей и концентрированных растворов. Под влиянием деформирования может совершаться переход полимеров в высокоэластическое состояние, что определяет границу их текучего состояния. Этот переход наблюдается также в смесях и концентрированных растворах высокомолекулярных полимеров узкого распределения. Относительная простота реологических свойств линейных высокомолекулярных полимеров и их смесей определяется резкостью перехода в высокоэластическое состояние. У смесей высокомолекулярных полимеров доминирующее значение имеет механизм аномалии вязкости, обусловленный снижением диссипативных потерь при переходе высокомолекулярных компонентов в высокоэластическое состояние. В более широком диапазоне молекулярных весов ($M > M_c$), а также у растворов полимеров существенное значение приобретает уменьшение плотности сетки зацеплений под влиянием деформирования.

Раздельное влияние высокомолекулярных компонентов на вязкоупругие свойства их смесей находится в противоречии с концепцией хаоти-

ческой сетки макромолекулярных цепей. Обращено внимание на температурную зависимость вязкости полимеров узкого распределения и динамических свойств их смесей.

Определены проблемы, связанные с особенностями реологических свойств полимерных систем при высоких скоростях деформирования, представляющие интерес, как для их теоретического описания, так и для переработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, V. G. Kulichikhin. J. Polymer Sci., A2, N 8, 333 (1970).
2. H. Oser, R. S. Marvin, J. Nat. Bur. Stand., 67B, 87 (1963).
3. A. J. Chomppff, J. A. Duiser. J. Chem. Phys., 24, 1272 (1966).
4. W. W. Greasley. J. Chem. Phys., 54, 5143 (1971).
5. G. V. Vinogradov, V. N. Pokrovsky, Yu. G. Yanovsky. Rheol. Acta, 11, 258 (1972).
6. G. V. Vinogradov. Pure Appl. Chem., 26, 423 (1974); Suppl. to Pure Appl. Chem.—Macromol. Chem., 8, 413 (1973).
7. G. Kraus, J. T. Gruver. J. Polymer Sci., A3, N 10, 105 (1965).
8. G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, Yu. G. Yanovsky, E. K. Borisenkova, G. V. Berezhnaya, B. V. Yarlykov. J. Polymer Sci., A2, N 10, 1061 (1972).
9. G. Akovali. J. Polymer Sci., A2, N 5, 875 (1967).
10. T. Masuda, K. Kitagawa, T. Inoue, S. Onogi. Macromolecules, 3, 116 (1970).
11. K. Murakami, K. Ono, K. Shina, T. Ueno, M. Matuso. Polymer J., 2, 698 (1971).
12. W. M. Prest, R. S. Porter. Polymer J., 4, 154 (1973).
13. S. Onogi, T. Masuda, I. Shiga, in press.
14. T. Masuda, M. Takahashi, S. Onogi, in press.
15. S. Onogi, T. Masuda, N. Toda, K. Koga. Polymer J., 1, 542 (1970).
16. K. Ninomiya. J. Colloid Sci., 14, 4 (1959); 17, 759 (1962).
17. D. C. Bogue, T. Masuda, Y. Einaga, S. Onogi. Polymer J., 1, 563 (1970).
18. W. M. Prest. Polymer J., 4, 163 (1973).
19. A. Ya. Malkin, N. K. Blinova, G. V. Vinogradov, M. P. Zabugina, O. Yu. Sabsai, V. G. Shalganova, I. Yu. Kirchevskaya, V. P. Shatalov. Europ. Polymer J., 10, 445 (1974).
20. G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, N. K. Blinova, S. I. Sergeyenkov, M. P. Zabugina, L. V. Titkova, Yu. G. Yanovsky, V. G. Shalganova. Europ. Polymer J., 9, 1231 (1973).
21. V. E. Dreval, A. Ya. Malkin, G. V. Vinogradov, A. A. Tager. Europ. Polymer J., 9, 85 (1973).
22. G. V. Vinogradov, N. I. Insarova, B. B. Boiko, E. K. Borisenkova. Polymer Engn. Sci., 12 (5), 323 (1972).

Ю. С. Липатов

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ПОЛИМЕРОВ

Структура и свойства граничных слоев полимеров определяют многие важнейшие свойства полимерных материалов — прочностные, сорбционные, диффузионные, смачиваемость, адгезию и пр. Особенно велико значение структуры поверхностных слоев при рассмотрении проблем разрушения полимеров. В механизме усиливающего действия наполнителей в композиционных полимерных материалах определяющую роль играют специфические свойства поверхностных слоев полимеров на границах раздела фаз с твердыми телами.

Поверхностные слои полимеров, структура и свойства которых будут нами рассмотрены, следует разделить на слои, находящиеся на твердой поверхности постороннего вещества (наиболее распространенные случаи — армированные пластики, клеи, защитные покрытия), и поверхностные слои в блочных полимерах.

Целесообразно ввести представление о граничном, или поверхностном, слое, под которым мы будем понимать слой, свойства которого изменяются под влиянием поверхности или вследствие наличия границы раздела по сравнению со свойствами полимера в объеме. Согласно Русанову [1], поверхностный, или граничный, слой характеризуется эффективной толщиной, за пределами которой отклонение локальных свойств от их объемных значений становится несущественным. Введение этого понятия возможно благодаря малости радиуса действия межмолекулярных сил, что обуславливает быстрый спад влияния одной из фаз на какое-либо свойство соседней фазы. Такое определение соответствует определению поверхности раздела Гиббса, которой приписываются свойства неоднородной межфазной области, в которой проявляется действие силовых полей двух фаз.

Однако понятие об эффективной толщине поверхностного слоя применительно к полимерам весьма условно. Это определяется цепным строением полимерных молекул, вследствие которых влияние поверхности раздела будет сказываться на значительно больших удалениях от поверхности, чем в случае низкомолекулярных веществ. Кроме того, эффективная толщина промежуточного слоя полимера, отличающегося по своим свойствам от свойств полимера в объеме, зависит прежде всего от того, какое свойство полимера принимается во внимание и определяется ли оно свойствами сегментов или макромолекул как самостоятельных кинетических единиц. Поэтому, в частности, разные методы определения толщины граничных слоев полимеров могут давать различные значения даже для одной и той же системы [2].

Этим объясняется также и тот факт, что вид функциональной зависимости, которая описывает изменение свойств системы по мере удаления от поверхности, также может быть различным. Давая определение эффективной толщины поверхностного слоя, мы тем самым допускаем неодинаковость свойств на разных удалениях от поверхности раздела.

Поскольку во всех случаях толщина поверхностного слоя невелика по сравнению с объемом, то это сильно затрудняет экспериментальное исследование их свойств и структуры, так как применение большинства методов дает данные о сумме свойств поверхностного слоя и объема. Поэтому в основном большая часть выводов делается на основании изменений, вносимых границей раздела в объемные свойства, т. е. на нахождении некоторых избыточных характеристик. В этом случае наиболее удобной моделью для исследования свойств граничных слоев являются наполненные полимеры, которые можно рассматривать как систему из частиц твердого тела с тонкими полимерными прослойками на поверхности.

Дальнейшее рассмотрение проблемы мы разделим на две части. Прежде рассмотрим свойства граничных слоев на твердых поверхностях, поскольку эта область более разработана и полученные здесь данные могут быть использованы при анализе свойств граничных слоев в блочных полимерах. Для такого случая в рассмотрение следует ввести собственно адсорбционные слои полимера, образующиеся в результате прямой адсорбции полимера на границе раздела, и поверхностные слои, включающие адсорбционный слой в качестве своей составляющей. Такое различие мы делаем на основании того, что адсорбционный слой, как это следует из самой природы его образования, имеет толщину порядка нескольких молекулярных толщин, тогда как поверхностный слой, как будет показано ниже, может распространяться на значительно большие расстояния от поверхности.

Структура адсорбционных слоев, возникающих при адсорбции из разбавленных растворов, рассматривалась в большом числе работ по теории адсорбции полимеров (см., например [3]) и может быть представлена в виде своеобразных петель, образованных в результате адсорбции опре-

деленного числа сегментов на поверхности при условии, что несвязанные сегменты простираются в раствор.

Такое представление о структуре слоя объясняет как большую толщину по сравнению с толщиной мономолекулярного слоя, так и зависимость структуры слоя от природы цепи и степени адсорбционного взаимодействия с поверхностью.

Структура адсорбционного слоя может быть описана также, как образованная адсорбированными на поверхности клубками в недеформированном или деформированном состоянии. Во всех случаях принимается большая степень несвязанности сегментов полимерной молекулы с поверхностью адсорбента, что является существенным и принципиальным отличием структуры адсорбционных слоев полимеров от структуры адсорбционных слоев низкомолекулярных соединений. Наиболее обоснованы представления, основанные на том, что с изменением концентрации раствора происходят непрерывные изменения как формы макромолекул, так и их межмолекулярного взаимодействия, в результате чего структура адсорбционного слоя зависит непосредственно от условий адсорбции (прежде всего концентрации раствора) и при определенной концентрации на поверхность адсорбента переходят уже не изолированные макромолекулы, а молекулярные агрегаты [4]. Модель адсорбции молекулярных агрегатов является уже переходной моделью от структуры чисто адсорбционного слоя к поверхностным слоям, так как в принципе она предполагает наличие в адсорбционном слое макромолекул, входящих в молекулярный агрегат при условии, что ни один сегмент этой макромолекулы не взаимодействует непосредственно с поверхностью.

Многочисленные экспериментальные данные о достаточно значительных толщинах поверхностных слоев легко могут быть объяснены с точки зрения влияния сильных межмолекулярных взаимодействий, непосредственно связанных с поверхностью молекул, с молекулами, удаленными от поверхности. Механизм такого дальнего действия может быть описан в рамках представлений о зацеплениях, существовании складчатых конформаций в аморфных полимерах [5, 6], представлений об образовании молекулярных агрегатов (простейших надмолекулярных структур [7]) и пр. Естественно, что такие представления допускают и делают необходимым неоднородное распределение плотности в поверхностном слое на разных удалениях от поверхности, т. е. слоев различной толщины. Для примера приведем данные, касающиеся зависимости свойств адсорбционного слоя от его толщины. Зависимость изменения молекулярной подвижности адсорбированного полимера от степени покрытия поверхности (достигаемой при адсорбции из растворов разной концентрации) проходит через максимум независимо от того, из какого растворителя протекала адсорбция. Эти данные объясняются следующим образом. При адсорбции из растворов достаточно малой концентрации (толщина слоя невелика) происходит неполное заполнение поверхности, вследствие чего небольшая часть сегментов контактирует с поверхностью в соответствии с ранее рассмотренной моделью. При этом осуществляется достаточная подвижность не связанных непосредственно с поверхностью участков цепей [8].

В результате молекулярная подвижность в «тонком» поверхностном слое больше, чем в более толстых слоях. Адсорбция из более концентрированных растворов способствует более полному заполнению поверхности, что не только приводит к увеличению числа контактов сегментов с поверхностью, но и к усилению межмолекулярных взаимодействий в адсорбционном слое (боковые взаимодействия адсорбированных цепей). Вследствие этого происходит дополнительное снижение молекулярной подвижности. Дальнейшее увеличение концентрации раствора приводит, как это было нами неоднократно показано, к переходу на поверхность уже молекулярных агрегатов, при этом толщина слоя возрастает, а степень связан-

ности макромолекул с поверхностью в целом значительно снижается, вследствие чего молекулярная подвижность вновь возрастает. Очевидно, уменьшается также продольное взаимодействие между адсорбированными агрегатами.

Приведенные данные существенны с той точки зрения, что они показывают, что свойства поверхностных слоев изменяются немонотонно с удалением от поверхности, т. е., что поверхностный или адсорбционный слой имеют очень сложную структуру.

Адсорбционное взаимодействие с поверхностью твердого тела и дальнедействующее влияние поверхности проявляются самым различным образом и отражаются на основных физико-химических свойствах поверхностных слоев.

При этом основное влияние поверхности отражается на уменьшении молекулярной подвижности полимерных цепей на границе раздела [8—10]. Это уменьшение подвижности может быть вызвано двумя причинами. Первая причина — образование физических связей (адсорбционных) с поверхностью, эквивалентное возрастанию числа узлов в физической сетке полимера. В результате этого происходит явление, аналогичное сшиванию и приводящее к уменьшению подвижности сегментов цепей в граничном слое. Вторая причина носит чисто энтропийный характер и связана с ограничением числа возможных конформаций, которые макромолекула может принять на границе раздела с твердым телом вследствие геометрических ограничений. Уменьшение числа конформаций эквивалентно повышению жесткости полимерных цепей и также ведет к уменьшению молекулярной подвижности. Последний фактор наиболее существен для систем, в которых отсутствуют сильные специфические взаимодействия. Общая оценка вклада обоих факторов в изменение молекулярной подвижности, проведенная в ряде наших работ, позволила прийти к выводу, что в отсутствие специфических взаимодействий наибольший вклад вносит уменьшение числа конформаций цепей в граничном слое. Это позволяет, в частности, удовлетворительно объяснить наблюдаемую в некоторых случаях независимость эффекта уменьшения молекулярной подвижности от природы поверхности, распространение изменения подвижности на слои, не контактирующие непосредственно с поверхностью, зависимость эффектов изменения молекулярной подвижности от гибкости полимерной цепи и многие другие [10].

Мы хотим здесь подчеркнуть, что в силу действия двух факторов, энергетического и энтропийного, в принципе одинаковые изменения молекулярной подвижности могут быть получены для системы как с сильным межмолекулярным взаимодействием с поверхностью, так и со слабым, но где происходит сильное ограничение числа конформаций. Поэтому, в частности, эффекты изменения подвижности не могут служить характеристикой адгезии полимера к поверхности.

Важным вопросом, связанным со структурой поверхностных слоев, является вопрос о причинах дальнедействующего влияния поверхности на молекулярные и физические свойства. Имеются многочисленные данные, показывающие, что это влияние распространяется на большие удаления от поверхности [10—12].

Основная причина этих явлений заключается в межмолекулярных взаимодействиях между молекулами, находящимися в поверхностном слое и непосредственно не контактирующими с поверхностью, что может быть рассмотрено в рамках представлений о существовании молекулярных агрегатов в поверхностных слоях или представлений о взаимодействии с поверхностью не изолированных макромолекул, а тех или иных типов надмолекулярных структур.

При этом существенным является вопрос о том, насколько сильно передается влияние поверхности и связано ли оно с природой поверхности или нет. Рассмотрение этого вопроса удобно провести на приме-

ре анализа изменений температур стеклования полимеров в граничных слоях.

Сегодня хорошо известно, что в результате уменьшения молекулярной подвижности цепей в граничных слоях происходит повышение температуры стеклования, характеристики, непосредственно связанной с молекулярной подвижностью. При этом до сих пор еще не удавалось обнаружить существования двух температур стеклования, отвечающих полимеру, находящемуся в граничном слое с измененными свойствами, и полимеру в объеме, на который влияние поверхности не распространяется. Обычно наблюдается только один смещенный переход. Это, очевидно, связано с тем, что процесс перехода из высокоэластического состояния в стеклообразное или наоборот является кооперативным процессом и зависит от числа молекул или их сегментов, принимающих участие в переходе. Так как стеклование связано с проявлением подвижности макромолекул, то уменьшение подвижности в части объема полимера приводит к уменьшению доли ее участия в процессе и торможению молекулярных движений остальной части полимера вследствие передачи молекулярных взаимодействий.

Это положение подтверждается тем, что при всех случаях с ростом содержания твердой фазы в полимере происходит уменьшение скачка теплоемкости полимера при стекловании. Это дает, в частности, возможность определить эффективную долю «исключенных» макромолекул [13] по уравнению:

$$v = 1 - \Delta C_p / \Delta C_{p,0},$$

где $\Delta C_{p,0}$ и ΔC_p — скачки теплоемкости для ненаполненного и наполненного полимера (в расчете на полимер).

Нами на основании большого числа литературных и собственных данных было установлено, что изменение температуры стеклования в случае перехода полимера в граничные слои на поверхности может быть выражено уравнением

$$T_c = T_{c,0} + \Delta T v.$$

Мы установили также, что доля молекул, перешедших в поверхностный слой, имеет тенденцию к повышению с увеличением параметра жесткости изолированной макромолекулы σ и изменяется антибатно плотности энергии когезии E_c . При этом естественно предположить, что доля будет увеличиваться с ростом удельной поверхности твердого тела S и его поверхностной энергии E_f . Таким образом, в общем виде можно записать следующее соотношение для доли полимера в граничном слое [14]:

$$v = f(S, \sigma, E_f/E_c).$$

Такой характер функциональной зависимости, по-видимому, является физически разумным. Действительно, переход макромолекул в граничном слое должен облегчиться с понижением интенсивности молекулярного взаимодействия и с возрастанием энергии взаимодействия полимер — наполнитель, т. е. с увеличением отношения E_n/E_c . Но возрастание v с σ можно объяснить тем, что с повышением жесткости ухудшаются условия упаковки цепей в граничном слое, вследствие чего расстояние, на котором исчезает различие между граничными областями и объемной фазой полимера, также должно возрастать.

Наличие граничного слоя является еще недостаточным условием повышения температуры стеклования. Для полимеров, обладающих низкими энергиями когезии, переход в граничные слои незначительно сказывается на их свойствах, т. е. параметр ΔT будет невелик и соответственно температура стеклования будет изменяться достаточно мало. Кроме того, для полимеров с сильным межмолекулярным взаимодействием даже переход незначительной части макромолекул в граничный слой приведет к

заметному повышению температуры стеклования в результате увеличения параметра ΔT . Таким образом, характер изменения температуры стеклования полимера и дальнотейшее влияние поверхности на молекулярную подвижность будут существенно зависеть от энергии когезии полимера.

Эффекты изменения молекулярной подвижности в граничных слоях приводят и к другим структурным изменениям. Прежде всего речь идет о характере молекулярной упаковки молекул в поверхностном слое. Характер упаковки при формировании поверхностного слоя зависит от скоростей протекания релаксационных процессов. Так как уменьшение подвижности означает уменьшение средних времен релаксации в системе, то условия для наиболее плотной упаковки молекул не будут осуществляться и плотность упаковки будет меньшей по сравнению с объемом. Это уменьшение плотности упаковки было показано термодинамическими, сорбционными и другими методами и представляет собой общее явление для всех поверхностных слоев полимеров в отсутствие сильных специфических взаимодействий, т. е. в большинстве практически важных случаев [15]. Таким образом, в результате увеличения времен релаксации формируется менее равновесная структура. Интересно отметить, что путем термообработки наполненных полимеров удается несколько повысить плотность молекулярной упаковки, т. е. уменьшить расстояние между макромолекулами и увеличить взаимодействие между ними. Однако при этом остается неизменной уменьшенная молекулярная подвижность цепей, о чем можно судить по неизменности положения главного релаксационного перехода после отжига [16]. Это показывает, что увеличение жесткости вследствие конформационных ограничений, накладываемых поверхностью, отражает переход системы к новому состоянию равновесия в присутствии поверхности, отличному от состояния в объеме. Таким образом, в поверхностных слоях при отжиге может происходить сближение макромолекул, приводящее к увеличению плотности молекулярной упаковки без существенного изменения конформаций, число которых ограничено наличием поверхности.

Описанные эффекты в равной мере присущи как аморфным, так и кристаллическим полимерам. Однако в случае последних ограничения, накладываемые поверхностью, приводят к изменению условий кристаллизации и характера возникающих в присутствии поверхности надмолекулярных структур, а в случае, когда толщина поверхностного слоя особенно мала, возможно полное подавление процессов кристаллизации, как это было показано в работах Малинского [17, 18].

В целом можно сказать, что адсорбционное взаимодействие на границе раздела фаз, сказываясь на условиях формирования поверхностного слоя, приводит к изменению надмолекулярных структур граничных слоев и всей полимерной фазы как для аморфных, так и для кристаллических полимеров. При этом существенно отметить, что и в этих случаях влияние поверхности сказывается на значительных удалениях от нее. Так, электронно-микроскопическое исследование структуры полиуретановых покрытий на подложках показало, что их тип зависит от природы подложки и на разных удалениях от поверхности различен [11]. Было установлено, что по мере удаления от поверхности изменяется характер морфологии и наблюдается переход от мелкоглобулярной плотноупакованной структуры к крупноглобулярной структуре с агрегацией глобул. Лишь на удалении от поверхности более 160 мк структура пленок, сформированных на поверхности раздела, становится аналогичной структуре пленки, сформированной на границе раздела.

Если после всего изложенного перейти к рассмотрению особенностей структуры граничных слоев в блочных полимерах, то в целом можно сказать, что основные факторы, влияющие на отличия в свойствах поверхностных слоев на твердых поверхностях от структуры в объеме, сохра-

няют свое значение и для поверхностных слоев на блочных полимерах. Различие заключается в том, что роль границы раздела выполняет теперь фазовая граница полимер — воздух. Естественно, что в этом случае основное значение будет иметь уменьшение числа возможных конформаций в граничном слое на указанной границе раздела.

В результате проведенных исследований к настоящему времени установлено, что механические свойства граничных слоев блочных полимеров также отличаются от свойств в объеме [19, 20]. Экспериментальные данные по зависимости модуля от толщины пленки показывают, что по мере увеличения отношения объема образца к площади поверхности в области, где это отношение сильно возрастает, указывая на рост вклада поверхности, наблюдается одновременно сильное возрастание модуля, указывающее на ожесточение макромолекул в граничном слое. Путем анализа распространения поверхностных ультразвуковых волн нами было показано, что в поверхностных слоях блочных полимеров происходит изменение характера релаксационных процессов, т. е. в зависимости от глубины поверхностного слоя и частоты воздействия в релаксационном процессе участвуют различные релаксационные механизмы [20].

Проведенные нами исследования методом изучения спин-решеточной релаксации радикалов, стабилизированных в объеме и в поверхностном слое кристаллических полимеров, показали, что поверхностный слой обладает значительно большей дефектностью по сравнению с объемом, что может быть результатом тех же причин, которые уже рассматривались в применении к поверхностным слоям полимеров на твердых границах [21, 22]. Изучение свойств поверхностных слоев в блочных полимерах значительно затруднено отсутствием подходящих методов, позволяющих провести эксперимент в условиях, когда вклад свойств поверхностного слоя в общие свойства системы достаточно велик. Этим объясняется тот факт, что сведений о структуре таких слоев очень мало по сравнению с данными о слоях на твердых поверхностях. Однако можно полагать, что основные принципы, управляющие структурой поверхностных слоев полимеров, сохраняются и в этом случае. Вопрос о структуре поверхностных слоев имеет особенно важное значение в том случае, когда процесс синтеза полимера совмещен с получением полимерного материала, т. е. когда он проводится в присутствии твердой поверхности. Примером является получение стекло- и армированных пластиков, лаков, наполненных полимеров и пр.

В этом случае, кроме уже рассмотренных факторов, появляются другие, существенно влияющие на структуру граничного слоя, к которым относятся влияние поверхности на кинетические условия протекания реакции и условия формирования сетчатой структуры [23, 24].

При полимеризации или поликонденсации, ведущей к отверждению системы, в наполненных полимерах процесс протекает в присутствии сильно развитой поверхности твердого тела. Адсорбция олигомерных, мономерных и растущих полимерных молекул на поверхности приводит к изменению условий протекания реакции [24]. Вследствие ограничивающего влияния поверхности изменяются условия диффузии молекул, а адсорбционное взаимодействие блокирует функциональные группы, способные принимать участие в реакции. Необходимо учитывать также, что в сложных отверждающихся системах (например, эпоксидные смолы) возможна селективная адсорбция компонентов вблизи границы раздела фаз [25]. Это может вести к различному распределению компонентов отверждающейся системы в граничном слое — она может обогащаться или обедняться, например, отвердителем. В результате этого изменяются не только кинетические условия реакции, но и химические, так как нарушается стехиометрия процесса: на границе раздела может возникнуть либо более жесткая сетка, либо более дефектная в зависимости от конкретной системы.

Таким образом, наряду с макронеоднородностью, определяемой ограничением молекулярной подвижности, в граничных слоях возникает дополнительная микрогетерогенность, обуславливая возникновение дополнительной структурной неоднородности полимера на различных удалениях от поверхности.

Такая же химическая и структурная неоднородность может возникать и в граничных слоях полимеров в блочных образцах. Структурная неоднородность в этом случае определяется наличием границы раздела полимер — воздух, на которой также происходят изменения конформационного набора макромолекул и молекулярной подвижности. Химическая, а следовательно, и дополнительная структурная неоднородность в этом случае определяется эффектами поверхностного натяжения, различной поверхностной активностью компонентов отверждаемой системы или молекул различного молекулярного веса.

Таким образом, очевидна роль граничных слоев в общем комплексе физико-химических и физико-механических свойств полимерных материалов. Очевидно также, что в этой области исследования больше нерешенных вопросов, чем решенных, и что ее развитие существенно как для физико-химии полимеров, так и для технологии переработки пластмасс, каучуков и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Русанов. Фазовые равновесия и поверхностные явления. М., «Наука», 1968.
2. Ю. М. Малинский. Успехи химии, 39, 1511 (1970).
3. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева. Адсорбция полимеров. Киев, «Наукова думка», 1972.
4. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева. Колл. ж., 27, 217 (1965).
5. В. П. Привалко, Ю. В. Пасечник, Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов. Высокомол. соед., Б15, 381 (1973).
6. Ю. С. Липатов, А. П. Лободина, В. К. Майструк, В. П. Привалко. Высокомол. соед., Б15, 725 (1973).
7. Ю. С. Липатов, Т. Т. Тодосийчук, Л. М. Сергеева. Высокомол. соед., Б14, 121 (1972).
8. Ю. С. Липатов, Т. Т. Тодосийчук, Ф. Г. Фабуляк, Л. М. Сергеева. ДАН СССР, 205, 883 (1973).
9. Yu. S. Lipatov, F. Y. Fabulyak. J. Appl. Polymer Sci., 16, 2131 (1972).
10. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк. В сб. «Механизмы релаксационных явлений в твердых телах». М., «Наука», 1972, стр. 274.
11. А. Н. Кукин, Л. М. Сергеева, Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов. Высокомол. соед., А14, 2332 (1970).
12. Ю. С. Липатов. Вестник АН УССР, № 9, 38 (1970).
13. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко. Высокомол. соед., А14, 1643 (1972).
14. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко. Высокомол. соед., Б15, 749 (1973).
15. Ю. С. Липатов. Физико-химия наполненных полимеров. Киев, «Наукова думка», 1967.
16. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Л. М. Сергеева. ДАН УССР, Б, № 6, 551 (1973).
17. Ю. М. Малинский. Высокомол. соед., А10, 786, 1968.
18. Ю. М. Малинский. Докторская диссертация. М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1970.
19. Ю. С. Липатов, В. Ф. Бабич. Высокомол. соед., Б10, 848 (1968).
20. Ю. С. Липатов, П. К. Царев. Высокомол. соед., А12, 282 (1970).
21. В. А. Вонсяцкий, Е. П. Мамуня, Ю. С. Липатов. ДАН УССР, Б, № 4, 330 (1971).
22. В. А. Вонсяцкий, Е. П. Мамуня, Ю. С. Липатов. Высокомол. соед., А13, 2165 (1971).
23. Ю. С. Липатов. Высокомол. соед., А10, 2737 (1968).
24. Ю. С. Липатов. В сб. «Наполнители полимерных материалов». М., изд. МДТП, 1969, стр. 9.
25. Е. В. Тростянская. В сб. «Наполнители полимерных материалов». М., изд. МДТП, 1969, стр. 3.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ УПАКОВКА, ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕПЛОВАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И СВЯЗАННЫЕ С НИМИ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Согласно традиционным представлениям, конформационные и другие свойства макромолекул в растворе обусловлены химической структурой их мономерного звена, а влияние среды проявляется лишь при вмешательстве таких, например, специальных взаимодействий, как водородная связь или электростатические силы в полиэлектролитах. В последнее время стал появляться, однако, экспериментальный материал, указывающий, что даже обычные взаимодействия ван-дер-ваальсова типа могут заметно влиять на молекулярные параметры.

Хорошо известное проявление межмолекулярного взаимодействия в жидких смесях — неаддитивность объемов при смешении. Для полимеров одно из наиболее доступных экспериментальному изучению проявлений межмолекулярного взаимодействия — это изменение их парциального удельного объема в растворе. Величина парциального удельного объема ($\bar{v}$) не содержит, разумеется, информации о деталях взаимной молекулярной упаковки полимера и растворителя, но характеризует среднюю плотность этой упаковки. Для данного полимера в различных растворителях парциальный удельный объем варьирует в пределах 3—6%, что немало, если учесть ничтожную сжимаемость жидкостей.

Структура ближайшей координационной сферы полимерных звеньев в растворе имеет прямое отношение к таким вопросам химии макромолекул, как влияние локального окружения на протекание реакции в цепях, матричный синтез, каталитическая активность и некоторые другие. Поэтому выяснение факторов, определяющих плотность молекулярной упаковки в полимерном растворе, следует считать одной из актуальных задач физико-химии полимеров.

Исходя из общих соображений представляется вероятным, что плотность молекулярной упаковки должна быть тем выше, чем сильнее взаимодействие полимера и растворителя. В качестве критериев интенсивности взаимодействия разные авторы используют различные величины, чаще других — параметр растворимости $\delta_1 = (E_1/V_1)^{1/2}$ (V_1 — молярный объем растворителя; E_1 — суммарная энергия межмолекулярного взаимодействия в этом объеме), характеристическую вязкость полимера $[\eta]$, теплоту смешения полимера с растворителем $\Delta h_{см}$.

Рассмотрим некоторые экспериментальные данные. На рис. 1 приведена зависимость $\bar{v}$ от δ_1 для полиизобутилена, полистирола, полидиметилсилоксана и поли-(2,4-диметилстирола) в различных растворителях. Во всех случаях зависимость $\bar{v} = f(\delta_1)$ распадается на ветви, каждая из которых отвечает определенному типу молекул растворителей. Так, в случае полиизобутилена и полиметилсилоксана на отдельную ветвь ложатся точки для растворителей с цепными молекулами (нормальные алканы), в случае полистирола — точки для бензола, его производных и CCl_4 . Плотность упаковки полимера оказывается выше ($\bar{v}$ меньше) в полярных растворителях по сравнению с неполярными со сходной структурой молекул или с равной величиной δ_1 . Использование наряду с неполярными также полярных растворителей является иногда причиной аппроксимации зависимости $\bar{v} = f(\delta_1)$ кривой с максимумом, которому якобы отвечает абсцисса δ_1 , равная δ_2 полимера. В данном случае на примере полиизобутилена видно, что это не так, ибо «максимуму» $\bar{v}$ соответствует $\delta_1 = 9,2$, тогда как $\delta_2 = 8,0 \text{ кал}^{1/2}/\text{см}^3^{1/2}$ [1].

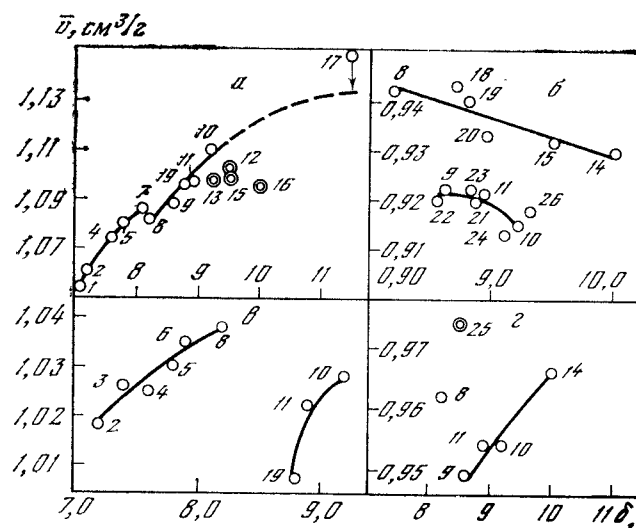


Рис. 1. Зависимость парциального удельного объема $\bar{v}$ от параметра растворимости растворителя δ_1 для полиизобутилена (ПИБ) (а), полистирола (ПС) (б), полидиметилсилоксана (ПДМСО) (в) и поли-(2,4-диметилстирола) (ПДМС) (г)

Цифры у кружков обозначают растворитель: 1 — пентан; 2 — гексан; 3 — гептан; 4 — октан; 5 — декан; 6 — додекан; 7 — гептадекан (все — нормальные); 8 — циклогексан; 9 — тетрагидрофуран; 10 — бензол; 11 — толуол; 12 — хлорбензол; 13 — хлороформ; 14 — диоксан; 15 — тетралин; 16 — о-дихлорбензол; 17 — п-дихлорбензол; 18 — транс-декалин; 19 — декалин (смесь транс- и цис-); 20 — фенилциклогексан; 21 — этилбензол; 22 — изопропилбензол; 23 — n-ксилол; 24 — этилацетат; 25 — бутилацетат; 26 — метилэтилкетон

Двойными кружками обозначены полярные растворители. Температура измерений $\bar{v}$: полистирол и полидиметилсилоксан 30° С, полиизобутилен 25° С, поли-(2,4-диметилстирол) 20° С

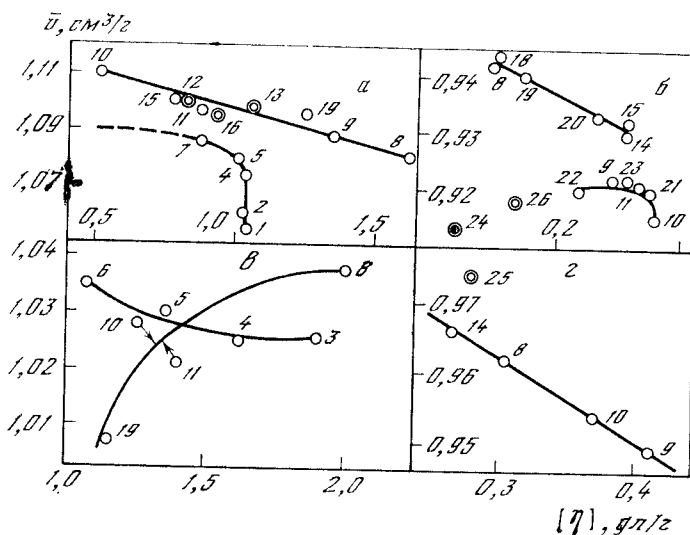


Рис. 2. Зависимость парциального удельного объема $\bar{v}$ от характеристической вязкости $[\eta]$ для ПИБ (а), ПС (б), ПДМСО (в) и ПДМС (г)

Обозначения те же, что на рис. 1

На рис. 2 показана зависимость плотности упаковки полимера $\bar{v}$ от его характеристической вязкости $[\eta]$ в том же растворителе. И в этом случае зависимость $\bar{v} = f([\eta])$ для каждого полимера распадается на те же ветви, что и зависимость $\bar{v} = f(\delta_1)$. Влияние полярности растворителя в этом случае менее выражено. Причина в том, что характер влияния на плотность упаковки улучшения термодинамических свойств растворителя в ряде случаев совпадает с действием его полярности. Например, $\bar{v}$ полиизобутилена убывает в ряду бензол-хлорбензол-*о*-дихлорбензол и в той же последовательности растет $[\eta]$.

Попытка установить связь между плотностью упаковки и теплотой смешения полимера с растворителем оказывается для полиизобутилена успешной в том смысле, что зависимость $\bar{v} = f(\Delta h_{см})$ можно аппроксимировать общей кривой (рис. 3) для *n*-алканов и других растворителей, попадающих на разные ветви в построении $\bar{v} = f([\eta])$. Для полидиметилсилоксана плотность упаковки также убывает с ростом величины $\Delta h_{см}$, которому отвечает ухудшение растворимости полимера.

Представляет интерес выяснить, в какой связи находится плотность упаковки с термодинамическими параметрами теории растворов полимеров Флори [2, гл. 12].

В рамках этой теории такие величины, определяющие межмолекулярное взаимодействие в растворе, как второй вириальный коэффициент и коэффициент набухания макромолекул, зависят от разности $(\psi_1 - k_1)$ энтропийного и энтальпийного параметров, которые можно экспериментально определить, например, по температурной зависимости характеристической вязкости растворов [2, гл. 14]. На рис. 4 величина $\bar{v}$ для полиизобутилена и полистирола в ряде растворителей сопоставлена с разностью $(\psi_1 - k_1)$. Видно, что зависимость $\bar{v} = f(\psi_1 - k_1)$ не охватывает данные для всех растворителей. Для полистирола в нее не укладываются, в частности, данные, полученные в полярных растворителях, для полиизобутилена — в алканах. Более универсален, по-видимому, эмпирический энтальпийный параметр k_1 . Нулевой величине k_1 отвечает наиболее плотная упаковка ($\bar{v}_{min}$), а разность $\Delta\bar{v} = (\bar{v} - \bar{v}_{min})$ линейно зависит от k_1 . При этом на общую зависимость $\Delta\bar{v} = f(k_1)$ ложатся точки для полиизобутилена и полистирола в различных растворителях (рис. 5).

Характеристикой термодинамического качества растворителя по отношению к полимеру принято также считать показатель a в уравнении Куна—Марка—Хаувинка для $[\eta]$:

$$[\eta] = K_{\eta} M^a. \quad (4)$$

В связи с этим целесообразно сопоставить плотность упаковки полимера с величиной a . На рис. 6 такое сопоставление проведено для трех полимеров. Общая тенденция во всех случаях — уплотнение упаковки с улучшением качества растворителя (уменьшение $\bar{v}$ с ростом a). Зависимость $\bar{v} = f(a)$ для данного полимера расщепляется, однако на линии, около которой группируются точки для растворителей с молекулами преимущественно сходной структурой (ароматические, неароматические и т. п.). Обращает на себя внимание, тем не менее, практическая параллельность всех прямых $\bar{v} = f(a)$. Это указывает на то, что в пределах каждой группы систем полимер—растворитель влияние качества растворителя на плотность упаковки полимера, выражаемое отношением $\Delta\bar{v}/\Delta a$, остается примерно одинаковым.

Итак, многие из параметров, используемых обычно для характеристики взаимодействия полимер—растворитель (δ_1 , $[\eta]$ или a), не определяют однозначно плотность молекулярной упаковки полимера в растворителе, ибо они не отражают конкретную пространственную структуру взаимодействующих молекул. Влияние этой структуры нашло определенное отражение в новейших теориях растворов полимеров Пригожина [3] и Флори

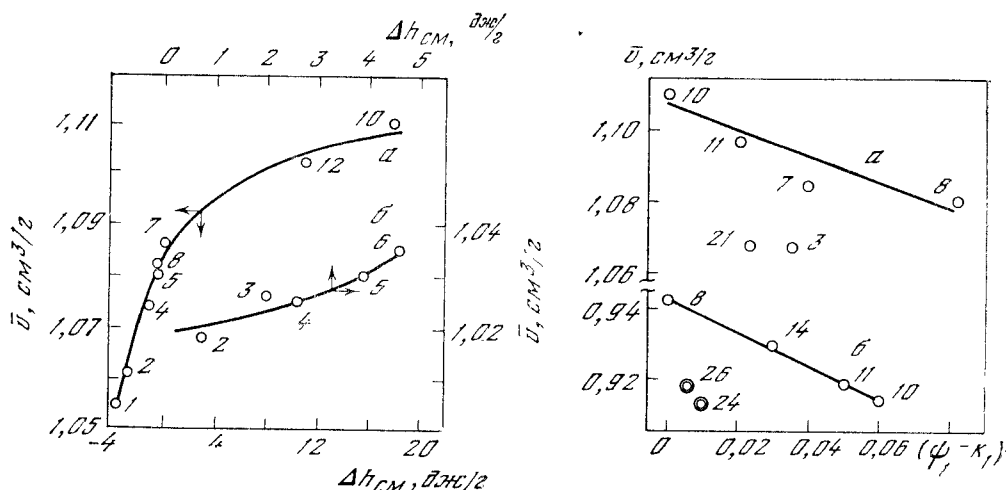


Рис. 3. Зависимость парциального удельного объема $\bar{v}$ от теплоты смешения полимера с растворителем $\Delta h_{см}$ (по данным [5]) для ПИБ (кривая а) и ПДМСО (кривая б)

Обозначения те же, что на рис. 1

Рис. 4. Зависимость парциального удельного объема $\bar{v}$ от разности энтропийного и энтальпийного параметров $(\psi_1 - \kappa_1)$ растворов (по данным [2], гл. 14) ПИБ (а) и ПС (б) в ряде растворителей

Обозначения те же, что на рис. 1

[4]. Так, например, в теории Флори [5] свойства раствора обусловлены не только энергиями межмолекулярного взаимодействия E_{22} , E_{11} и E_{12} (1 — растворитель, 2 — полимер), но и такой величиной, как число S контактов на единицу «поверхности» молекулы, связанное с ее геометрической формой. Тем не менее обобщенный параметр новой теории Флори $[(S_2/S_1)X_{12}]$ также не универсален в применении к проблеме плотности молекулярной упаковки полимера. Действительно, отложив $\bar{v}$ как функцию $[(S_2/S_1)X_{12}]$ для полиизобутилена и полиметилсилоксана в n -алканах (рис. 7), мы убеждаемся, что плотность упаковки двух полимеров различным образом зависит от параметра $[(S_2/S_1)X_2]$. Такое различие в поведении неожиданно, так как ранее было установлено, что зависимость v полиизобутилена от длины цепи n -алканов качественно согласуется с предсказаниями новой теории Флори [6].

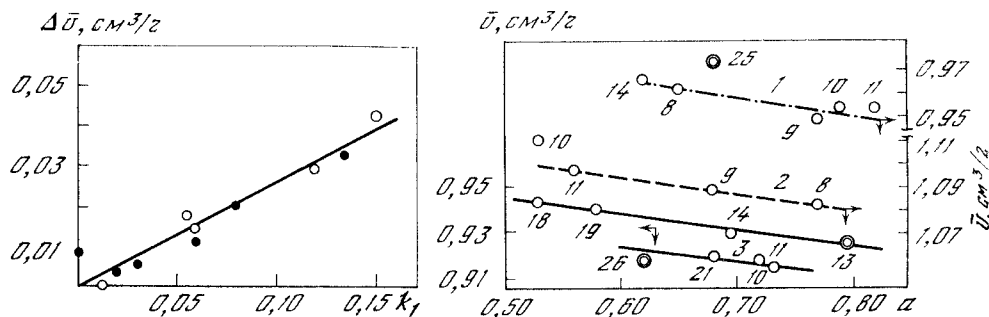


Рис. 5. Зависимость величины $\Delta \bar{v} = (\bar{v} - v_{k=0})$ от параметра k_1 для ПИБ (светлые кружки) и ПС (черные кружки) в тех же растворителях, что на рис. 4

Рис. 6. Зависимость парциального удельного объема $\bar{v}$ от показателя α в уравнении (1) для ПДМС (1), ПИБ (2) и ПС (3)

Обозначения те же, что на рис. 1

С плотностью молекулярной упаковки полимера в растворе тесно связано число N_{1S} молекул растворителя, сорбируемых (в среднем) одним звеном полимерной цепи при данной температуре. Труднодоступная экспериментальному определению величина N_{1S} может быть найдена путем измерения молекулярного веса полимера в наборе смешанных растворителей, в котором в качестве термодинамически плохих компонентов используют вещества какого-либо гомологического ряда (например, нормальные спирты) [7].

Когда полимер (концентрация c , молекулярный вес мономерного звена M_0) находится в смеси двух жидкостей 1 и 2 (молярные доли m_1, m_2 ; молекулярные веса M_1 и M_2), первая из которых термодинамически лучше для полимера, изменение состава окружающего макромолекулы смешанного

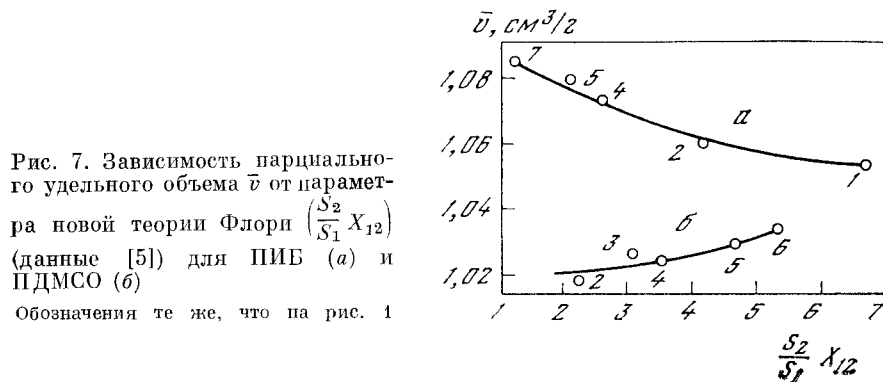


Рис. 7. Зависимость парциального удельного объема $\bar{v}$ от параметра новой теории Флори $\left(\frac{S_2}{S_1} X_{1/2}\right)$ (данные [5]) для ПИБ (а) и ПДМСО (б)
Обозначения те же, что на рис. 1

растворителя вследствие преимущественной адсорбции ими молекул первого типа характеризуют параметром β :

$$\beta = \lim_{c \rightarrow 0} \left(- \frac{dm_1}{dc} \right). \quad (2)$$

Когда показатели преломления жидкостей n_1 и n_2 отличаются настолько, что инкремент $\partial n / \partial m_1$ сопоставим с $\partial n / \partial c$ (n — показатель преломления смешанного растворителя в $\partial n / \partial m_1$ и раствора полимера в $\partial n / \partial c$), измеряемый светорассеянием молекулярный вес полимера M_K (кажущийся) отличается от истинного M , получаемого обычной процедурой в однокомпонентном растворителе. По различию M и M_K можно отыскать параметр адсорбции β [8]:

$$\beta = \left(\frac{M_K^{1/2}}{M^{1/2}} - 1 \right) \frac{\partial n / \partial c}{\partial n / \partial m_1}. \quad (3)$$

Определяя β при различных составах смешанного растворителя m_2 , можно найти величину $d\beta / dm_2$ в условиях $m_2 \rightarrow 0$. Если выполнить указанные измерения, варьируя молекулярный вес M_2 второго (термодинамически худшего) компонента смешанного растворителя (используя, например, ряд нормальных спиртов), то графическая экстраполяция величины $(d\beta / dm_2)_{m_2 \rightarrow 0}$ к $1/M_2 = 0$ [9] позволяет получить число N_{1S} молекул первого типа, сорбируемых (в среднем) одним звеном цепи полимера [10] в чистом ($m_1 = 1$) первом компоненте:

$$N_{1S} = \frac{M_0}{V_1} \left(\frac{d\beta}{dm_2} \right)_{m_2 \rightarrow 0} \quad (4)$$

(где V — объем его грамм-моля). На рис. 8 приведена зависимость β от m_2 для полистирола в смесях со спиртами, на рис. 9 — экстраполяция $(M_0 / V_1 \cdot d\beta / dm_2)$ к $M_2 = \infty$ для полистирола в смесях n -ксилола и фенилциклогексана со спиртами.

Можно ожидать, что более плотной упаковке полимера (малые $\bar{v}$) отвечает большее число N_{1S} молекул растворителя, сорбируемых одним звеном цепи. Действительно, опыт показывает, что для полистирола в декалине, фенилциклогексане, диоксане, *n*-ксилоле, хлороформе, этилбензоле, толуоле и бензоле $\bar{v}$ убывает с возрастанием N_{1S} (рис. 10). Зависимость $v = f(N_{1S})$, по-видимому, не линейна, как это представлялось по предварительным данным [11]. В области малых значений f_{1S} плотность упаковки растет с N_{1S} быстрее, чем в области $N_{1S} > 1$. Следует отметить, что число сорбируемых молекул растворителя не всегда соответствует его термодинамическому качеству (показатель a). Так, хлороформ — лучший растворитель для полистирола, чем бензол или толуол, а фенилциклогексан почти не уступает диоксану или *n*-ксилолу. Тем не менее, число N_{1S} для первых существенно меньше. Это показывает, что сорбция на полимерной цепи молекул растворителя так же в значительной степени зависит от их пространственной конфигурации, как и связанная с нею плотность молекулярной упаковки полимера. Наибольшее N_{1S} (~ 3) при сорбции на полистироле отвечает бензолу и толуолу. Можно поэтому полагать, что на число N_{1S} в данном случае существенно влияет возможность укладки сорбируемых молекул между фенильными боковыми группами цепи полистирола.

Связь между $\bar{v}$ и N_{1S} может быть обусловлена не только уменьшением доли незанятого объема при сорбировании молекул растворителя звеньями цепи, но и одновременным уменьшением числа C «внешних» степеней свободы внутримолекулярного движения в полимере вследствие усиления взаимодействия между первыми и вторыми. Величина C введена в качестве одного из молекулярных параметров при выводе (в рамках принципа соответственных состояний [3]) уравнения, связывающего объем, температуру и давление жидкостей, состоящих из молекул цепного строения. В отличие от малых молекул, для которых C составляет от 3 до 6 и относится к

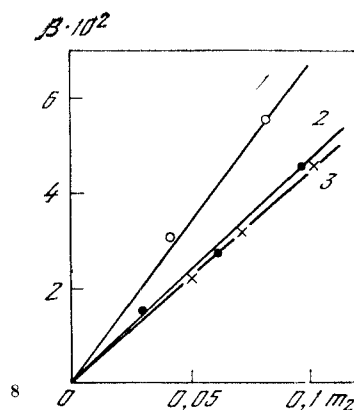
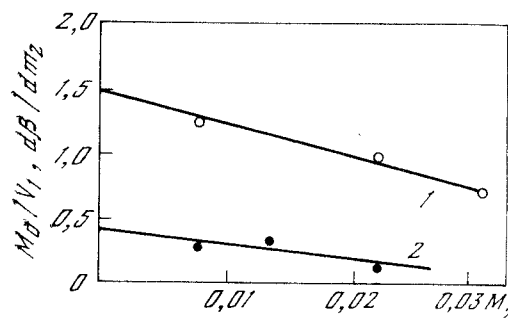


Рис. 8. Пример зависимости параметра избирательной абсорбции β от мольной доли спирта m_2 для полистирола в смесях декалина с пропиловым (3), *n*-бутиловым (2) и *n*-октиловым (1) спиртами

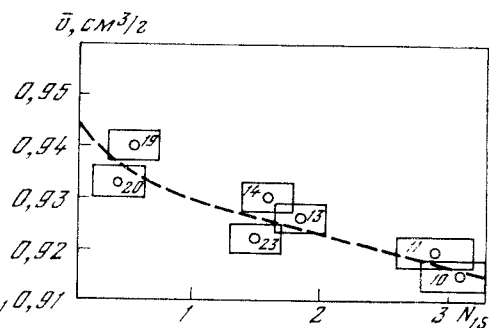
Рис. 9. Примеры экстраполяции величины $M_0 d\beta/V_1 dm_2$ к $M_2^{-1} = 0$ для полистирола в смесях *n*-ксилола (1) и фенилциклогексана (2) с нормальными спиртами

Рис. 10. Зависимость парциального удельного объема $\bar{v}$ от числа N_{1S} молекул растворителя, сорбируемых звеном цепи полистирола

Обозначения те же, что на рис. 1



9



10

трансляционным и вращательным колебаниям всей молекулы, число C для цепных молекул очень велико в связи с возможностью вращения атомных групп вокруг валентных связей. Для полимерных жидкостей C включает также степени свободы, вносимые движением в боковых группах цепи. Параметр C фигурирует и в уравнениях новой теории Флори [4].

Число внешних степеней свободы можно найти, зная величину энергии молекулярной когезии жидкости E и измерив ее коэффициент объемного расширения $\alpha = (1/v) \cdot (dv/dT)$. Связь между α , C и E очевидна: силы взаимодействия молекул препятствуют увеличению средних расстояний между ними, тогда как каждая степень свободы требует дополнительного объема при повышении температуры, поэтому $\alpha \sim C/E$. Значения E обычно вычисляются из теплот испарения H при данной температуре (для 1 моля $E = H - RT$); коэффициент α находят дилатометрией.

Численный множитель между α и C/E несколько различен в отдельных вариантах использования принципа соответственных состояний, приводящих к отличающимся по формуле уравнениям $v = f(P, T)$. Для экспериментального определения C целесообразно использовать полуэмпирическое приближение, которое обеспечивает различные значения C для жидкостей с жесткими молекулами (см. [12], а также краткий обзор в [13]). В рамках такого приближения (и при $T \simeq 300^\circ \text{ K}$) число степеней свободы можно вычислить по соотношению [14]

$$C = \frac{4}{3} \frac{\alpha E}{R} \equiv \frac{4}{3} \frac{\alpha}{R} v M \frac{E}{V}, \quad (5)$$

где V — мольный; v — удельный объем жидкости; M — ее молекулярный вес, а E/V — плотность энергии когезии.

Последние соотношения можно использовать и для жидких смесей (растворов), перейдя к парциальным величинам $\bar{v}$ и $\bar{\alpha} = (1/\bar{v}) \cdot (d\bar{v}/dT)$. При достаточном разбавлении значение E/V должно относиться к взаимодействию молекулы растворенного вещества (2) с окружающими молекулами растворителя (1), и, по крайней мере для неполярных или слабополярных веществ, может быть вычислено как среднее геометрическое [15]:

$$(E/V)_{12} = \left(\frac{E_1}{V_1} \frac{E_2}{V_2} \right)^{1/2}. \quad (6)$$

Величина C , отнесенная к степени полимеризации полимера, $C_0 = C/z$, дает число степеней свободы, приходящихся на мономерное звено цепи, и не зависит, следовательно, от молекулярного веса образца, если M не слишком мало ($M > 1 \cdot 10^4$). При вычислении C_0 полимера по соотношению (5) величину M следует заменить на молекулярный вес мономерного звена M_0 .

Найденное указанным образом по измерениям $\bar{\alpha}$ и $\bar{v}$ в растворах число степеней свободы C_0 для ряда низкомолекулярных жидкостей и полимеров [14] хорошо согласуется с полученным для чистых жидкостей и расплавов полимеров [12]. Заметим, что определение C_0 полимеров в растворе экспериментально значительно проще, чем в расплаве (особенно для полимеров с высокой температурой стеклования), и требует весьма малого количества образца.

Определение числа степеней свободы внутримолекулярного движения C_0 для большого числа полимеров с различной структурой мономерного звена позволило установить определенную корреляцию между величиной C_0 и параметром равновесной гибкости цепей σ , а также монотонное увеличение C_0 в ряду полиалкилакрилатов, отражающее вклад боковых групп макромолекулы [14]. Была отмечена связь между величиной C_0 и такими макроскопическими свойствами полимеров, как температура стеклования и теплоемкость [16].

В данном случае представляет интерес выяснить, существует ли взаимосвязь между числом степеней свободы внутримолекулярного движения

и плотностью молекулярной упаковки полимера. Для этого целесообразно сопоставлять не величины C_0 для разных полимеров в одном растворителе, как это было сделано в цитированных работах [14, 16], а величину C_0 данного полимера в различных растворителях. На рис. 11 приведена зависимость между C_0 полистирола и его парциальным удельным объемом $\bar{v}$ в нескольких растворителях.

Полученный результат показывает, что число степеней свободы внутримолекулярного движения и плотность молекулярной упаковки полимера тесно связаны между собой. Более того, можно отметить, что при разрыхлении молекулярной упаковки (рост $\bar{v}$) число C_0 возрастает сначала быстро, а затем очень медленно. Такого изменения C_0 можно, по-видимому, ожидать, учитывая весьма сильную зависимость межмолекулярных сил от расстояния. То обстоятельство, что величина C_0 для данного полимера

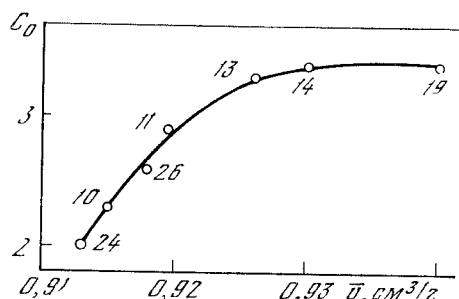


Рис. 11. Зависимость числа C_0 степеней свободы внутримолекулярного движения звена цепи полистирола от его парциального удельного объема $\bar{v}$ в ряде растворителей

Обозначения те же, что на рис. 1

может изменяться от растворителя к растворителю, не должно вызывать удивления.

Выше упоминалось, что для полимеров C_0 включает степени свободы теплового движения, относящиеся в основном к вращательным колебаниям вокруг связей главной цепи и ее боковых привесков. Поскольку движения близких атомных групп в цепной молекуле коррелированы, некоторые из степеней свободы относятся к группе звеньев цепи, совместно участвующих в данном коррелированном (согласованном) движении. Поэтому измеряемая величина C_0 имеет смысл среднего числа степеней свободы, приходящихся на мономерное звено цепи, и может отличаться от целого числа. Но характер внутримолекулярного движения полимера в растворе зависит также от взаимодействия звеньев цепи с молекулами растворителя. Последнее может в принципе влиять на степень корреляции внутримолекулярных движений между звеньями цепи. Такое влияние и находит отражение в зависимости измеряемого числа C_0 от природы растворителя.

Для суждения о конкретных механизмах влияния растворителя на величину C_0 пока нет достаточных оснований. Такая характеристика взаимодействия полимер — растворитель, как показатель a в уравнении (1), не играет здесь, по-видимому, решающей роли, ибо две крайние точки на кривой рис. 11 относятся к термодинамически плохим растворителям, тогда как средние точки — к хорошим. То же можно сказать и о роли полярности растворителя. Среди полярных растворителей имеются такие, где C_0 имеет и большую и малую величину. Значительная роль принадлежит, вероятно, форме молекул растворителя, так как большинство растворителей, где C_0 полистирола велико, имеет молекулы циклического строения. Способность молекул растворителя «встраиваться» между боковыми фенильными группами полистирола и в этом случае представляется важным (но не единственным) фактором.

Один из наиболее интересных вопросов, возникающих при изучении плотности молекулярной упаковки полимеров в растворе, — существует ли связь между последней и таким свойством макромолекул, как их невозмущенные размеры. Для выяснения этого вопроса должен быть выбран

полимер, обнаруживающий изменение параметра невозмущенных размеров K_0 в ряду неполярных однокомпонентных растворителей (при данной температуре). Последнее условие необходимо для исключения дополнительных факторов, влияющих на величину $\bar{v}$ и (или) K_0 . Параметр K_0 связан с невозмущенными размерами $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$ (в θ -точке растворов) и молекулярным весом клубков соотношением

$$K_0 = \Phi \left(\frac{\bar{R}_0^2}{M} \right)^{3/2}, \quad (7)$$

где Φ — известный коэффициент Флори в уравнении Флори—Фокса [2, гл. 14]:

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{R}_0^2)^{3/2}}{M}. \quad (8)$$

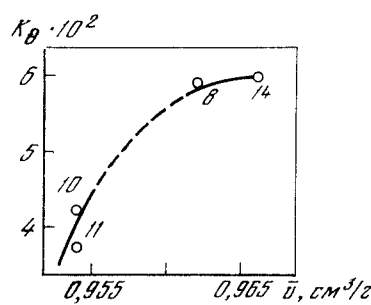
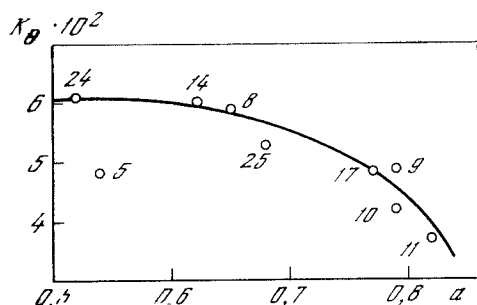


Рис. 12. Зависимость параметра K_0 невозмущенных размеров клубков ПДМС в ряд растворителей от величины показателя a в уравнении (1)

Обозначения те же, что на рис. 1

Температура измерений: в n -дихлорбензоле 60°C , в n -декане 50°C , в этилацетате 8°C , в остальных растворителях 20°C

Рис. 13. Зависимость параметра K_0 невозмущенных размеров клубков от парциального удельного объема $\bar{v}$ ПДМС в ряде растворителей с циклическими молекулами

Обозначения те же, что на рис. 1

Параметр K_0 можно найти, в частности, путем графической экстраполяции величины $[\eta]/M^{1/2}$ к $M^{1/2} = 0$ [17]. При определении подобным образом параметра K_0 для поли-(2,4-диметилстирола) в девяти растворителях была обнаружена связь между значениями K_0 в данном растворителе и величиной показателя a в соотношении (1), приведенная на рис. 12. На общую кривую $K_0 = f(a)$ не укладывается лишь точка, отвечающая n -декану — растворителю с молекулами цепного строения. Если полагать, что различия значений K_0 на рис. 12 не обусловлены термодинамическими эффектами, связанными с зависимостью энтальпийного параметра χ полимерных растворов от концентрации [18] (это требует специальной проверки), то полученные данные можно использовать для попытки установить интересующую нас связь между величинами K_0 и $\bar{v}$. Для этого следует сопоставить значения K_0 и $\bar{v}$ в тех неполярных растворителях, где измерения проведены при равной температуре (20°C). Результат такого сопоставления показан на рис. 13, из которого следует (с учетом сделанной выше оговорки), что по крайней мере в растворителях с молекулами сходной структуры (в данном случае циклической) параметр невозмущенных размеров клубков K_0 возрастает с $\bar{v}$. Поскольку меньшей величине K_0 соответствует большая доля свернутых (гош-)конформаций звеньев цепи, последним отвечает в данном случае более плотная взаимная упаковка полимера и растворителя. Конкретное содержание влияния плотности упаковки на невозмущенные размеры клубков подлежит, конечно, тщательному исследованию.

Изложенный экспериментальный материал демонстрирует тесную связь, существующую между молекулярной упаковкой полимеров в растворе, с одной стороны, и рядом свойств макромолекул — с другой. Дальнейшее всестороннее изучение деталей и механизмов этой связи должно, по нашему мнению, способствовать не только лучшему пониманию особенностей свойств и поведения макромолекул в той или иной среде, но и прогрессу в тех областях химии полимеров, о которых мы упоминали вначале.

ЛИТЕРАТУРА

1. Polymer Handbook, v. IV. Ed. J. Brandrup, E. H. Immergut. New York, 1965, p. 364.
2. P. J. Flory. Principles of Polymer Chemistry. New York, 1953.
3. I. Prigogine. The Molecular Theory of Solutions. Amsterdam, 1957.
4. P. J. Flory. J. Am. Chem. Soc., 87, 1833 (1965); Disc. Faraday Soc., 49, 7 (1970).
5. D. W. Dreifus, D. Patterson. Trans. Faraday Soc., 67, 631 (1971).
6. В. Е. Эскин, Т. Н. Некрасова. Высокомогл. соед., А15, 2429 (1973).
7. В. Е. Эскин. Рассеяние света растворами полимеров, гл. IV. М., «Наука», 1973.
8. R. H. Ewart, C. P. Roe, P. Debye, J. R. McCartney. J. Chem. Phys., 14, 687 (1946).
9. H. Lange. Kolloid. Z., 199, 128 (1964).
10. C. Strazielle, H. Benoit. J. chim. phys., 58, 678 (1961).
11. В. Е. Эскин, Т. Н. Некрасова, У. Б. Жураев. ДАН СССР, 211, 908 (1973).
12. A. Bondi. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses. New York, 1968.
13. О. З. Короткина. Кандидатская диссертация. Л., ИВС АН СССР, 1972.
14. В. Е. Эскин, О. З. Короткина. Высокомогл. соед., А14, 2058 (1972).
15. J. H. Hildebrand, R. L. Scott. The Solubility of Nonelectrolytes. New York, 1950.
16. В. Е. Эскин, О. З. Короткина. Высокомогл. соед., Б16, 41 (1974).
17. W. H. Stockmeyer, M. Fixman. J. Polymer Sci., C1, 137 (1963).
18. J. Pouchly, D. Patterson. Macromolecules, 6, 465 (1973).

А. И. Маклаков

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) широко используется при исследовании полимеров и композиций на их основе.

В данном сообщении рассматриваются результаты работ по изучению полимерных систем указанным методом, полученные после 17-й конференции по высокомолекулярным соединениям, причем проанализированы лишь те исследования, которые, на взгляд автора, определяют дальнейшие пути применения ЯМР для изучения полимеров и дают новую информацию о них.

В начале обзора описывается современное состояние теории ЯМР в применении к полимерам, рассматриваются новые методики для их исследования, состояние аппаратуры. Затем излагаются конкретные результаты, касающиеся изучения структуры макромолекул, молекулярного движения в полимерах и полимерных композициях, химических процессов в них.

СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ ЯМР

Известно, что в большинстве полимеров ядерная магнитная релаксация (и, следовательно, форма линии поглощения ЯМР) обусловлена модуляцией ядерных магнитных диполь-дипольных взаимодействий вследствие участия молекул в тепловом движении.

Общие выражения для времен спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксаций записываются как [1]

$$T_1^{-1} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I (I + 1) [J_1(\omega_0) + J_2(2\omega_0)], \quad (1)$$

$$T_2^{-1} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I (I + 1) \left[\frac{1}{4} J_0(0) + \frac{5}{2} J_1(\omega_0) + \frac{1}{4} J_2(2\omega_0) \right] \quad (2)$$

при условии, что $\omega_0 \tau_c \ll 1$, а в области сужения линии ЯМР

$$T_2^{-2} = \frac{2}{\pi} T_{20}^{-2} \operatorname{arctg} \frac{\pi \tau_c}{4 I_2 \ln 2}, \quad (3)$$

где $J_n(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} K_n(t) \exp(i\omega t) dt$.

Здесь $J_n(\omega)$ — спектральная плотность функции корреляции $K_n(t)$ молекулярного движения; I , γ — спин- и гиромагнитное отношение ядра; $\hbar$ — постоянная Планка; ω_0 — резонансная частота; τ_c — время корреляции; T_{20} — время спин-спиновой релаксации в отсутствие молекулярного движения.

Конкретный вид функции корреляции $K_n(t)$ определяется физической моделью, которая описывает структуру молекулы и характер ее движения. Так, для изотропного вращательного движения сферической молекулы $K_n(t)$ экспоненциальна и T_1^{-1} записывается широко известным выражением [1].

Нетрудно заметить, что формализм теории магнитной релаксации разработан весьма хорошо. Однако функции корреляции, описывающие конкретные типы молекулярного движения, встречающиеся в полимерах, практически отсутствуют. Поэтому в большинстве случаев поступают следующим образом: выражения для T_1 и T_2 , полученные на основе модели изотропного вращения с единственным τ_c , используют для описания молекулярных движений как отдельных групп (например, CH_3), так и целых сегментов. Если первое можно как-то оправдать, то второе — весьма сомнительно. Нами [2] на примере исследования большого числа полимеров было показано, что описание сегментального движения с помощью модели изотропного вращения ненадежно. К аналогичным выводам пришли недавно в работе [3] при изучении поли-*цис*-бутадиена. Некоторым «выходом» из сложившегося положения является введение в соотношения (1) и (2) спектра времен корреляции τ_c молекулярного движения. Выражения для T_1 с учетом спектра τ_c было получено ранее Конпором, а для T_2 (и ширины линии поглощения δ) эти выражения были недавно выведены Григорьевым и автором [4]. Полученные соотношения оказались плодотворными для описания несегментальных движений в полимерах. Ленк [5] на примере изучения температурной и частотной зависимостей T_1 сегментального движения в каучуках показал, что экспериментальные результаты не описываются выражениями для T_1 , выведенными с учетом широко применяемых распределений τ_c .

Интересной в этом отношении является работа [6], в которой получены теоретические выражения для T_1 , T_2 и времени спин-решеточной релаксации T_1 во вращающейся системе координат с учетом конкретного типа молекулярного движения в ориентированных полимерах. Аналогичное исследование для второго момента M_2 линии поглощения ЯМР было проведено Олфом и Петерлином [7]. Ими было рассмотрено влияние трех различных типов движений макромолекул полиэтилена на M_2 .

Известно [1], что температурная зависимость ширины δ линии поглощения ЯМР в области резкого сужения спектра дает возможность вычислить τ_c . Без должного обоснования для определения последнего параметра стали использовать кривые $M_2(T)$, заменяя T_2^{-2} на M_2 . Эндрю [8]

показал, что это не совсем справедливо, и для вычисления τ_c из $M_2(T)$ предложил использовать рассчитанные им кривые.

При обработке результатов по ядерной релаксации в полимерах в последние годы стали привлекать понятие спиновой диффузии [9]. В сложных системах, таких, как полукристаллические полимеры [10], полимер — низкомолекулярное вещество [11] для истолкования экспериментальных данных используется теория релаксации в многофазных системах, учитывающая обмен между «фазами» [12].

Обращается внимание на то, что в некоторых полимерах рассмотренный тип релаксации не является единственным. Так, в полимерах с сопряженными связями важную роль играет релаксация через парамагнитные центры [13], имеющиеся в таких образцах.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ И АППАРАТУРА ЯМР

Как и ранее, основными параметрами, измеряемыми в экспериментах по ЯМР в полимерах, являются положение линий δ , M_2 , T_1 , T_2 . Однако в последнее время в полимерных системах начали определять и использовать для трактовки новые характеристики: четвертый момент M_4 линии поглощения, коэффициенты самодиффузии D_s , время спин-решеточной релаксации T_1 во вращающейся системе координат, форму линии при вращении образца под магическим углом, спад свободной ядерной индукции (ССИ); изучать двойной гетероядерный резонанс, резонанс на ^{13}C , релаксацию на ядрах отдельных атомных групп и т. п. Появилась тенденция измерять моменты линии ЯМР по сигналу ССИ, т. е. импульсным методом, причем в работе [14] приводится метод расчета M_2 по ССИ, который не требует каких-либо дополнительных предположений относительно формы линии.

Цахман [15], применив идеи Бергмана, предложил использовать конкретный анализ формы линии поглощения для изучения характера молекулярного движения в полимерах. Этот анализ довольно успешно был проведен для полиэтилентерефталата.

Автор и Григорьев [4] показали, что спектр времен корреляции сегментального движения может быть получен путем обработки формы спада свободной индукции.

В работе [16] предлагается изучать сужение линии при вращении твердых ориентированных полимеров под магическим углом с умеренными скоростями (приблизительно сотни герц). Это позволяет отличать изотропные и анизотропные типы движений, частично «снять» диполь-дипольное взаимодействие. Полное же снятие диполь-дипольного уширения линии в твердых образцах и измерение их химических сдвигов возможно при подаче определенной последовательности р. ч. импульсов [17]. Однако импульсная аппаратура, требуемая для таких экспериментов, должна удовлетворять весьма высоким требованиям.

Широко изучаются спектры ЯМР высокого разрешения на ^{13}C при его естественном содержании. На примере поливинилхлорида, растворенного в *o*-дихлорбензоле [18], показана большая информативность этих спектров по сравнению со спектрами ^1H , снятыми на частоте 220 Мгц. Увеличение информативности спектров ЯМР высокого разрешения можно достичь при исследовании растворов полимеров с добавлением парамагнитных ионов ([19], работы И. Я. Слопина в Советском Союзе).

Использование двойного гетероядерного резонанса позволяет существенно упростить анализ конформаций полимера. На него возлагаются большие надежды при изучении конформаций аминокислот в полипептидах [20]. Для анализа структуры макромолекул успешно применяются комплексы, объединяющие спектрометры высокого разрешения с малыми ЭВМ, которые позволяют ускорять процесс обработки данных (работы И. Я. Слопина).

Несколько слов о применяемой в настоящее время аппаратуре. Нужно отметить две тенденции: с одной стороны, появление спектрометров ЯМР непрерывного действия, работающих на очень высоких частотах (220—350 *Мгц* в пересчете на протоны), с использованием сверхпроводящих магнитов [21]; с другой стороны, широкое внедрение в практику лабораторий многочастотных импульсных спектрометров с фурье-преобразователями. Последнее направление в развитии аппаратуры ЯМР, по мнению автора, кажется наиболее перспективным, ибо импульсная методика дает возможность получать спектры ЯМР высокого разрешения, изучать форму линии поглощения и ее моменты, вычислять времена ядерной релаксации с меньшей затратой времени [22].

СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛ

Наряду с обычными работами по снятию спектров ЯМР высокого разрешения (ВР) на протонах, проводимыми для идентификации структуры полимеров, в последнее время этот метод стал применяться для определения среднечислового молекулярного веса M . Считается, что этот метод определения молекулярных весов наиболее надежен при $M \leq 10^4$ и годен как для гомо- [23, 24], так и для сополимеров (работы И. Я. Словима). Если концевыми группами макромолекул являются метильные, то для тех же целей используют измерения T_1 в твердых полимерах [25].

Появилась серия работ по идентификации спектров ЯМР ВР, снятых импульсным методом на ^{13}C (обзор [26]), в условиях двойного гетероядерного резонанса или шумовой развязки. Так, сигналы метинового углерода в поливинилхлориде и полиакрилонитриле расщеплены на три компоненты, что дает возможность определить соотношение синдио-, гетеро-, изотактических триад [27]. В полистироле [28] по спектрам ^{13}C удалось выделить тетрады и даже пентады, определить микротактичность. При изучении резонанса на ядрах ^1H , ^2D , ^{13}C частично дейтерированного полиэтилена [29] оценены константы косвенного спин-спинового взаимодействия, а по ним — соотношение *gauche*- и *trans*-конформаций в растворе и разница их свободных энергий, равная 0,7 ккал/моль. Преимущества исследований спектров ЯМР ВР на ^{13}C были показаны на примере анализа сшитого поливинилхлорида [30]. Несмотря на ограниченную подвижность цепей, спектры ^{13}C узкие и позволяют определить микротактичность полимера. Протонные же спектры оказались перазрешенными для получения структурных данных. При исследовании поливинилпирролидона [31] оказалось, что наиболее удобными для изучения структуры полимера являются спектры четвертичного углерода.

Изучение поли- γ -бензил-*L*-глутамата [32] в смешанном растворителе дало возможность определить константу перехода спираль — клубок.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Здесь будет рассмотрено молекулярное движение в чистых блочных полимерах (аморфных, частично кристаллических, в сополимерах, в сшитых полимерах), в ориентированных образцах, в процессе их ориентации и фазовых переходов в них и в сложных полимерных системах (полимер — полимер, полимер — наполнитель и полимер — низкомолекулярное вещество).

Блочные полимеры

Исследования молекулярного движения в полимерах проводятся в Институте высокомолекулярных соединений АН СССР [33]. Одна из последних работ посвящена исследованию T_1 в «гребнеобразных» полимерах, кристаллизующихся боковыми цепями [34]. В них обнаружено три различных

типа движения, однако сегментальное движение не наблюдалось, что является следствием упорядоченности боковых цепей.

Аллерхауд [35], измеряя T_1 на ^{13}C в таких жесткоцепных полимерах, как нативная и денатурированная рибонуклеаза, указал на возможность сегментального движения в них. Ленк [36], изучая частотную зависимость T_1 в каучуках, показал, что сегментальное движение по своей природе является изотропным перемещением. С точки зрения ЯМР начало сегментального движения определяется возникновением узкой компоненты в сигнале поглощения. В зависимости от природы полимера температура, при которой появляется узкая компонента, может совпадать, быть больше или меньше температуры стеклования. Нами [37] показано, что соотношение между этими двумя температурами зависит от вида спектра времен корреляции сегментального движения и даст возможность определить его.

В ряде работ исследовалось влияние термической предистории, степени кристалличности на характер молекулярного движения. Так, величина кристаллитов влияет на температуру размораживания сегментального движения в политетраметилепоксиде [38]. Показано [39], что движение в аморфных областях изотактического полипропилена более затруднено, чем в атактических образцах. Нам кажется, что влияние кристалличности на молекулярное движение в аморфных областях удобно изучать в ходе кристаллизации полимера. Так, установлено, что заторможенность движения в аморфных областях появляется, когда степень кристалличности в полимере достигает определенного значения.

Обнаружено [9, 10], что измеряемые в кристаллических полимерах времена ядерной релаксации часто искажены процессами спиновой диффузии, что необходимо учитывать при рассмотрении характеристик молекулярного движения в них.

В ряде работ изучались особенности молекулярного движения в сополимерах. В стирол-бутадиеновых сополимерах [40] в зависимости от их состава движение отдельных компонентов проявляется по-разному. Так, в блок-сополимерах при содержании стирола менее 50% на кривых $T_1(T)$ наблюдаются два минимума T_1 , положения которых не зависят от концентраций и соответствуют положениям минимумов T_1 отдельных компонентов. При большом содержании стирола минимум T_1 , соответствующий бутадиеновым блокам, сдвигается в сторону высоких температур. Аналогичные исследования проводились с сополимерами диметилсилоксана и полиарилата Ф-1.

Гулявцевым и Зеленым [41] исследовано большое количество трехмерных полиэфиракрилатов. Это одна из немногих работ, посвященных изучению молекулярных движений в трехмерных полимерах, на необходимость исследования которых неоднократно указывалось. На кривых температурных зависимостей M_2 обнаружено большое число переходов, природа которых требует дальнейшего тщательного анализа.

Продолжается изучение молекулярного движения в ориентированных полимерах. Как известно, волокна обладают определенным порядком в расположении макроцепей, что несколько упрощает теоретический подход к интерпретации получаемых результатов [6]. Так, в работе [7] при изучении M_2 в полиамиде-66 показано, что γ -процесс (-100°C) относится к аморфной части и обязан вращению сегментов вокруг осей, фиксированных в пространстве.

Метод ЯМР используется для изучения влияния различных форм молекулярного движения на механические свойства полимеров [42, 43]. Неожиданным оказалось увеличение кинетической гибкости в ориентированном полипропилене, находящемся в напряженном состоянии [44]. Усиление интенсивности молекулярного движения связано с понижением энергии активации поворотно-изомерных переходов при растяжении спиральных макромолекул в результате уменьшения перекрытия ван-дер-ваальсовых радиусов боковых метильных групп. В настоящее время предпри-

нимаются попытки разобраться с молекулярной точки зрения в физической сути явлений хрупкого разрушения и разрыва полимера при ориентации выше температуры стеклования.

Смирновым и автором [45] ведется изучение процессов кристаллизации. Оказалось, что импульсный ЯМР наряду с характеристиками, которые получаются обычными классическими методами, может дать дополнительную информацию об изменении молекулярной подвижности в ходе кристаллизации, указать критические τ_c , при которых начинается этот фазовый переход.

Полимерные композиции

В последнее время существенно возросло число работ, посвященных молекулярному движению в полимерных композициях. Так, Миндияровым и др. [46] изучались вальцованные смеси поливинилхлорида с каучуком СКН-40 и СКН-26. В зависимости от соотношения компонентов на температурной зависимости M_2 появляется один или два перехода, на основании чего авторы делают выводы о гетеро- или гомогенности систем.

Исследовались наполненные полимерные системы. Во многих из них обнаруживается по два времени T_2 и T_1 (в бутадиенах, наполненных сажей [47], в этилен-пропилен-диеновой резине [48], в смесях феноксидных смол с наполнителем [49]), что дает возможность оценить толщину слоя макромолекул, находящихся в контакте с наполнителем, и показать, что поверхность наполнителя ограничивает сегментальную подвижность. Некоторую информацию о взаимодействии полимер — наполнитель можно получить по виду температурной зависимости формы линии поглощения ЯМР [50, 51]. Следует отметить работы по изучению влияния твердых подложек на подвижность макроцепей, расположенных на последних [52, 53].

Наибольшее количество работ по ЯМР посвящено изучению систем полимер — низкомолекулярное вещество (растворы полимеров, пластифицированные системы). Интересные результаты по исследованию таких образцов получены Борисовой, Шевелевым, Чирковым [54, 55]. Измерения T_1 , проведенные в системах полистирол — анизол и ряде других, позволили охарактеризовать их в целом: при малых содержаниях низкомолекулярного вещества — это твердые растворы, при больших наблюдается гетерогенность системы, причем жидкость может кристаллизоваться в этих условиях. Прослежено влияние качества растворителя на характер молекулярного движения.

Следует обратить внимание на то, что в таких системах наблюдаемое T_1 может искажаться процессами спиновой диффузии и молекулярного обмена. В этом отношении интересна работа [56], где измерено T_1 в водных растворах сероальбумина. В этой системе авторы различают три типа протонов, отличающихся по подвижности и принадлежащие макромолекулам, гидратной оболочке, несвязанной воде. Наличие единственного T_1 они приписывают влиянию спиновой диффузии и молекулярного обмена в растворе. Измерение частотной зависимости T_1 и проведение дейтерирования показало, что спин-решеточная релаксация в таких системах при 22° С осуществляется с помощью протонов макромолекул.

В работе [57] изучалась ядерная релаксация в растворах полимеров с двойным растворителем («хорошим» и «плохим»), причем T_1 каждого растворителя измерялось отдельно. В системе полистирол — бензол — циклогексан T_1 «хорошего» растворителя (бензола) заметно сокращается с понижением его доли, а T_1 циклогексана не зависит от состава системы. Показано, что наиболее сильное взаимодействие полимер — растворитель наблюдается для полиметилметакрилата — хлороформа, весьма слабое — для полистирола — бензола. Характер движения малых молекул в концентрированных растворах полистирола изучался в [58].

Серьезное внимание уделяется исследованию процессов самодиффузии в растворах. Так, Косфельд [59, 60], измеряя коэффициенты самодиффузии D_s в растворах полистирола и полиметилметакрилата, показал, что при малых содержаниях полимера диффузия низкомолекулярного вещества определяется взаимодействием молекул растворителя между собой. Обнаружена независимость величины D_s растворителя от молекулярного веса полимера, если последний более 10^3 [61, 62]. Предпринимаются попытки определять D_s полимеров [63, 64].

В работе [65] исследовалась спин-решеточная релаксация на ядрах 2D и ^{35}Cl в разбавленных растворах поливинилпирролидона в $CDCl_3$ и D_2O . Обнаружено два вращательных состояния молекул с сильно различающимися временами корреляции, между которыми происходит обмен.

Нами [41, 66, 67] исследовались особенности спин-решеточной релаксации и характер молекулярного движения в пластифицированных системах с различным взаимодействием полимер — пластификатор. В зависимости от температуры и концентрации компонентов в образцах могут наблюдаться одно, два или три времени T_2 и одно или два T_1 . При интерпретации экспериментальных данных авторы исходили из того, что движение молекул пластификатора характеризуется широким спектром времен корреляции, при определенных условиях разделяющимся на две части, между которыми может осуществляться материальный обмен. В некоторых случаях удалось определить механизм движения молекул пластификатора. Л. Я. Ченборисовой (Казанский инженерно-строительный институт) начаты исследования ядерной релаксации в кристаллических пластифицированных полимерах.

Оценка характера взаимодействия полимер — пластификатор может быть проведена по величине M_2 [68].

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Метод ЯМР успешно применялся и для исследования различных химических процессов в полимерах. Так, в [69] исследовался процесс отверждения эпоксидных композиций на основе ряда смол методом ЯМР широких линий и обосновывался выбор технологических условий проведения этого процесса. Более перспективным в этом отношении оказалось измерение времен спин-решеточной релаксации [70], ибо известно [71], что при переходе вещества из низкомолекулярного состояния в полимерное T_1 изменяется на несколько порядков. Прокопьев [70, 72], используя импульсные методы ЯМР, проводил кинетические исследования полимеризации виниловых полимеров, отверждения эпоксидных смол, густоты сшивок в сетчатых полимерах и т. п. Применяемые методы позволяют проводить исследования до полного завершения процесса.

Используя метод ЯМР высокого разрешения, Слопим [73] изучал процессы полимеризации и деструкции полиэфирных пластификаторов [74, 75].

Таким образом, прошедший после 17-й конференции период характеризуется углубленным и серьезным использованием возможностей ЯМР для исследования полимеров и полимерных композиций. Изучались различные сложные полимерные системы, для исследования которых использовались более «тонкие» явления ЯМР, такие, как двойной гетероядерный резонанс, релаксация во вращающейся системе координат, различные импульсные методики и т. п., что позволило получить ряд интересных результатов. Имеющиеся сейчас данные убеждают нас, что в ближайшие годы метод ЯМР, в частности импульсный, даст богатую и еще более интересную информацию о полимерах.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Абрагам. Ядерный магнетизм. М., ИЛ, 1963.
2. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов. Высокомол. соед., **A10**, 657 (1968).
3. A. Kaufman, B. Bunger. J. Magn. Res., **3**, 218 (1970).
4. В. П. Григорьев, А. И. Маклаков. Высокомол. соед., **A15**, 2576 (1973).
5. R. Lenk, J. P. Cohen-Addad. Solid State Comm., **8**, 1869 (1970).
6. V. J. McBrierty, D. C. Douglass. J. Magn. Res., **2**, 352 (1970).
7. H. G. Olf, A. Peterlin. J. Polymer Sci., **A2**, N 8, 753 (1970).
8. E. R. Andrew, J. Lipovsky. J. Magn. Res., **8**, 217 (1972).
9. D. C. Douglass, V. J. McBrierty. J. Chem. Phys., **54**, 4085 (1971).
10. Г. М. Кадиеский. В. Д. Федотов, Р. Г. Гафитуллин. ДАН СССР, **210**, 140 (1973).
11. В. С. Дериповский. Кандидатская диссертация. Казань, КГУ, 1973.
12. H. A. Resing. Adv. Mol. Relaxation Processes, **1**, 109 (1967—1968).
13. А. И. Маклаков, В. В. Куренев, Б. Г. Тарасов. Высокомол. соед., **B13**, 375 (1971).
14. A. J. Dianoux, S. Sykora, P. S. Gutowsky. J. Chem. Phys., **55**, 4768 (1971).
15. U. Eichhoff, H. G. Zachman. Kolloid. Z. und Z. Polymer, **241**, 928 (1970).
16. B. Schmieder, H. Pivcova, D. Doskoi-lova. Macromolecules, **5**, 120 (1972).
17. P. Mansfield. Progr. Nucl. Magn. Resonance Spectrosc., **8**, 41 (1971).
18. C. Carman, A. R. Tarpley, J. H. Goldstein. Macromolecules, **4**, 445 (1971).
19. R. Chujo, K. Koyama, I. Ando, Y. Inoue. Polymer J., **3**, 394 (1972).
20. W. A. Gibbons, J. Alms, J. Sogn, H. R. Wyssbrod. Proc. Nat. Acad. USA, **69**, 1261 (1972).
21. J. J. Dunand. Rev. techn. Thompson—CSF, **4**, 121 (1972).
22. Т. Фаррар, Э. Беккер. Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР. М., «Мир», 1973.
23. Y. Chokki, M. Makabayashi, M. Sumi. Makromol. Chem., **153**, 189 (1972).
24. J. E. Tanner, Kang-Jen Liu. Makromol. Chem., **142**, 309 (1971).
25. B. Crist. Amer. Chem. Soc. Pol. Prepr., **12**, 794 (1971).
26. F. A. Bovey, A. R. Schultz. Amer. Chem. Soc. Pol. Prepr., **12**, 25 (1971).
27. Y. Inoue, A. Nishioka. Polymer J., **3**, 149, 246 (1972).
28. Y. Inoue, A. Nishioka, R. Chujo. Makromol. Chem., **156**, 207 (1972).
29. M. Zette. Macromolecules, **5**, 535 (1972).
30. J. Schaeffner. Macromolecules, **4**, 110 (1971).
31. Г. М. Луковкин. О. П. Комарова, В. П. Торчилин, Ю. Э. Курм. Высокомол. соед., **A15**, 444 (1973).
32. J. Ferretti. Amer. Chem. Soc. Pol. Prepr., **13**, 946 (1972).
33. В. А. Шевелев. Высокомол. соед., **A13**, 2316 (1971).
34. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, В. А. Шевелев, В. П. Шибеев, И. А. Платэ. Высокомол. соед., **A13**, 2332 (1971).
35. A. Allerhand. J. Am. Chem. Soc., **93**, 544 (1971).
36. R. Lenk. J. Phys., Solid State Phys., **C4**, 121 (1971).
37. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов. Высокомол. соед., **A15**, 107 (1973).
38. В. П. Роциупкин, В. В. Кочервинский. Высокомол. соед., **B13**, 194 (1971).
39. H. Ochiai, T. Yamada, H. Yomamra. J. Sci. Hiroshima Univ., **A2**, **34**, 307 (1970).
40. J. E. Anderson, Kang-Jen Liu. Macromolecules, **4**, 260 (1971).
41. В. Н. Гулявцев, Ю. В. Зеленов. Высокомол. соед., **A14**, 2028 (1972).
42. В. А. Жиженьков, Е. А. Егоров. Механика полимеров, **6**, 1035 (1972).
43. Е. А. Егоров, В. А. Жиженьков. Механика полимеров, **1**, 24 (1971).
44. Е. А. Егоров, В. А. Жиженьков. Высокомол. соед., **B14**, 357 (1972).
45. А. И. Маклаков, В. С. Смирнов, В. И. Пакопечный. Высокомол. соед., **A15**, 1568 (1973).
46. Р. С. Киселева, Х. Г. Миндияров, В. С. Ионкин. Высокомол. соед., **A14**, 2078 (1972).
47. R. J. Roe, D. D. Davis, T. K. Kivoi. Amer. Chem. Soc. Pol. Prepr., **11**, 1263 (1970).
48. S. Kaufman, W. P. Slichter, D. Davi. J. Polymer Sci., **A2**, N 9, 829 (1971).
49. D. H. Droste, Di Benedetto, E. O. Steiskal. J. Polymer Sci., **A2**, N 9, 187 (1971).
50. З. И. Савельева, С. К. Ракова, В. И. Кэливидзе, П. Н. Лежнев. Высокомол. соед., **A14**, 746 (1972).
51. В. В. Мани, В. Д. Гребенюк. ЖФХ, **46**, 344 (1972).
52. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк. ДАН СССР, **205**, 635 (1972).
53. Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов. Высокомол. соед., **A15**, 1513 (1973).
54. Т. И. Борисова, В. Н. Чирков, В. А. Шевелев. Высокомол. соед., **A14**, 1240 (1972).
55. В. А. Шевелев, В. Н. Чирков. Ж. структ. химии, **14**, 235 (1973).
56. R. Kimmich, F. Noakk. Z. Naturforsch., **25a**, 1680 (1970).
57. K. Sato, A. Nishioka. J. Polymer Sci., **A2**, N 10, 489 (1972).
58. W. G. Rothschild. Macromolecules, **5**, 37 (1972).
59. R. Kosfeld, K. Goffloo. Kolloid Z. und Z. Polymer, **247**, 801 (1971).
60. R. Kosfeld, J. Schlegel. Angew. Makromol. Chem., **30**, 105 (1973).
61. О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, В. П. Фоканов. Сб. ЯМР, т. IV. Изд., во ЛГУ, 1971, стр. 90.
62. J. E. Tanner. Macromolecules, **4**, 748 (1971).
63. О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, В. П. Фоканов. Высокомол. соед., **A14**, 2531 (1972).

64. J. E. Tanner. *Macromolecules*, **4**, 586 (1971).
65. R. G. Brüssau, H. Sillescu. *Ber. Bunsenges phys. Chem.*, **76**, 31 (1972).
66. А. И. Маклаков, В. С. Дериновский, Б. Ф. Теплов, А. Е. Чалых, Т. А. Се-ребренникова, В. П. Григорьев. *ДАН СССР*, **211**, 379 (1973).
67. В. С. Дериновский, А. И. Маклаков, А. Е. Чалых, А. И. Суворова. *Депон. ВИНТИ*, от 23 авг. 1973 г., № 6661—73.
68. Н. А. Новилов, А. С. Шашков, Ф. А. Гамы-Огли. *Высокомол. соед.*, **A15**, 1068 (1973).
69. В. М. Королева, А. И. Маклаков, К. А. Гольдгаммер. *Пласт. массы*, № 2, 16 (1970).
70. В. П. Прокопьев, П. Г. Тишков, А. И. Шрейберт, А. П. Хардин. *Высокомол. соед.*, **8**, 787 (1966).
71. И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, А. В. Кессених, О. В. Прут. *Высокомол. соед.*, **A10**, 119 (1968).
72. В. А. Чистяков, В. Г. Хозин, В. П. Прокопьев, А. В. Косточко, А. Ш. Агишев. *Высокомол. соед.*, **B14**, 699 (1972).
73. Р. С. Барштейн, Я. Г. Урман, В. Г. Горбунова, Т. С. Храмова, А. Х. Булай, И. Я. Слоним. *ДАН СССР*, **206**, 1140 (1972).
74. И. Я. Слоним. Сб. «Успехи химии и физики полимеров». М., «Химия», 1970, стр. 386.
75. Т. С. Храмова, Я. Г. Урман, Г. М. Авдеева, Л. Н. Седов, И. Я. Слоним. *Высокомол. соед.*, **A15**, 148 (1973).

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В. А. Попов, Л. И. Голубенкова, З. В. Михайлова,
Е. Г. Махаринский, А. И. Куценко

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОЛИГОМЕРНОЙ И ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВАХ

Полимерные материалы в большинстве случаев представляют собой сложные композиции, состоящие из ряда компонентов с различными свойствами, поскольку только таким способом удастся получить материалы с необходимым комплексом свойств. Именно поэтому большое внимание уделяется в настоящее время разработке и исследованию многокомпонентных полимерных материалов (МКПМ).

Учитывая особенности создания, области применения и наиболее характерные свойства МКПМ, с определенной степенью условности их можно разделить на три основные группы:

- 1) армированные конструкционные полимерные материалы;
- 2) наполненные полимерные материалы (совмещенные и модифицированные);
- 3) пластифицированные композиции.

Хотя последние по существу являются составной частью второй группы, однако вследствие специфичности свойств они выделены нами в самостоятельную группу.

Ниже приведены результаты исследований МКПМ различного состава и назначения трех перечисленных групп.

АРМИРОВАННЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Армированные конструкционные полимерные материалы обладают высокой теплостойкостью и удельной прочностью. В ряде случаев они не только конкурируют с металлами, но и превосходят их по техническим характеристикам. Эти материалы можно уверенно отнести к весьма важному и перспективному классу МКПМ, обеспечивающих научно-технический прогресс таких передовых отраслей техники, как авиация, ракето- и судостроение, космонавтика, автомобильное и транспортное машиностроение и др. Эта группа материалов, весьма обширная по своему составу и номенклатуре, все время пополняется новыми представителями, которые отличаются от ранее разработанных еще более высокой теплостойкостью и прочностными свойствами.

В настоящее время исследования таких МКПМ проводятся по двум основным направлениям:

- 1) создание стеклопластиков с применением новых полимерных связующих на основе гетероциклических полимеров (полиимиды, полибензоксазолы и др.) или на основе модифицированных традиционных олигомеров и полимеров, обладающих более высокими техническими характеристиками;

2) создание композиционных материалов с использованием в качестве наполнителей сравнительно недавно появившихся углеродных, борных, керамических и других волокон с применением как ранее синтезированных, так и специально разрабатываемых полимерных связующих.

Среди полимерных материалов подобного типа могут быть названы армированные пластики — стекло- и углепластики на основе полиэпоксидной смолы. Стеклопластики могут длительно, порядка 5000 час., работать при 200° С, сохраняя высокие прочностные характеристики (рис. 1).

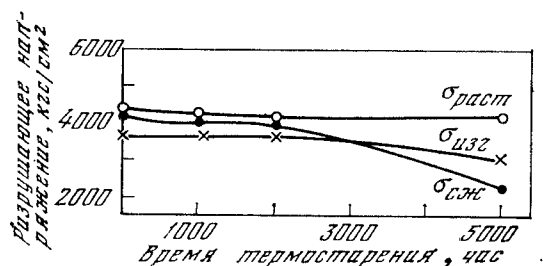


Рис. 1. Зависимость прочности стеклотекстолита на полиэпоксидном связующем от времени старения при 200° С

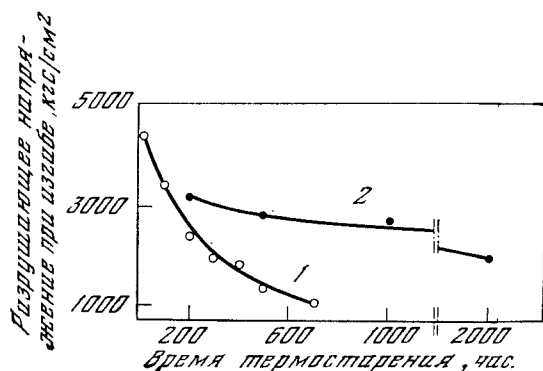


Рис. 2. Зависимость прочности при изгибе стеклотекстолитов на полиимидных связующих от времени старения

1 — связующее СП-97, температура старения и испытания 30° С; 2 — связующее СП-6, температура старения и испытания 300° С

Весьма интересными свойствами отличаются стеклопластики на полиимидных связующих. Некоторые из них имеют разрушающее напряжение при изгибе при комнатной температуре в пределах 3500—6500 кгс/см². Они могут длительно эксплуатироваться при 300° и даже при 350° С (рис. 2).

Вполне понятно, что задачи создания МКПМ не исчерпываются только высокопрочными и термостойкими материалами на основе новых армирующих систем и полимерных связующих.

Во многих случаях задачи создания конкретного материала решаются приданием особых свойств связующему. К числу таких материалов относятся огнестойкие, химически стойкие, оптически прозрачные и др.

В настоящее время изучены основные пути повышения огнестойкости многих полимеров, в том числе и полиэфирных смол. В большинстве случаев это достигается введением в состав исходных полимеров атомов галогенов, фосфора, азота или сурьмы. Нами было показано, что перспективным путем повышения огнестойкости полиэфирных смол является введение в их состав фосфорсодержащих соединений, поскольку фосфор ингибирует процесс горения как в твердой, так и в газовой фазе; он же предотвращает тление материалов после удаления источника огня, уменьшая тем самым возможность вторичного их загорания.

Очень эффективными антипиренами оказались фосфорорганические мономеры, содержащие винильные, или акрил(метакрил)-оксиэтильные, группы. В настоящее время они используются в составе водо- и огнестойких абразивных материалов; огнестойких пенополиуретанов, эфиров целлюлозы, а также некоторых ионообменных смол; огнестойких поли-

эфирных смол, применяющихся в качестве связующих для конструкционных стеклопластиков.

Полиэфирные огнестойкие связующие весьма перспективны для создания самозатухающих конструкционных материалов.

Было установлено, что наибольшей огнестойкостью обладают полиэфирные смолы, содержащие фосфорорганические добавки (рис. 3).

Так, из рис. 3 видно, что в присутствии малых количеств фосфора (до 0,5—1,0%) значительно повышается огнестойкость полиэфирных смол.

Рис. 3. Зависимость огнестойкости полиэфирных смол от содержания хлора и фосфора (по методу «огневой трубы»)

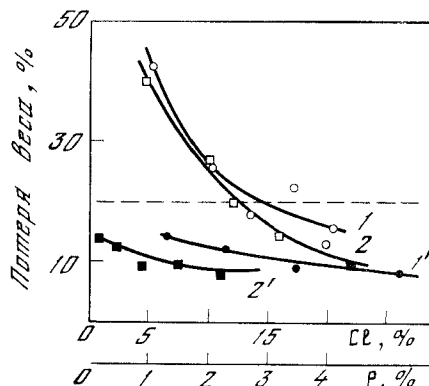
1, 2 — малеинат-акрилатные (бесстирольные) смолы;

1', 2' — стиролсодержащие смолы;

1, 1' — Sb_2O_3 (7%);

2, 2' — Cl (14%)

Пунктирная линия определяет границу между областью сгораемого (потери веса > 20%) и трудновоспламеняемого составов



Из рис. 3 также следует, что для получения трудновоспламеняемых малеинат-акрилатных смол (кривые 1, 2) необходимо вводить значительно большее количество хлора или фосфора, чем в стиролсодержащие смолы (кривые 1', 2').

Разработанные бесстирольные малотоксичные трудновоспламеняемые полиэфирные смолы марок ПН-62 и ПН-63 и стиролсодержащие марок ПН-6 и ПН-7 предназначены для использования в качестве связующих для конструкционных стеклопластиков.

Из рис. 4 видно, что стеклопластики на основе этих марок полиэфирных смол обладают хорошей механической прочностью. Такие стеклопластики характеризуются также хорошими электроизоляционными свойствами и имеют удовлетворительную водостойкость (за 30 суток их водопоглощение не превышает 0,5%).

Исследования в области создания химически стойких конструкционных материалов показали, что для этих целей также могут быть применены ненасыщенные полиэфирные смолы.

Известно, что основным «слабым» звеном в этих соединениях является сложноэфирная группа, по которой и происходит деструкция цепи в результате воздействия химических реагентов.

Для получения химически стойких смол обычно проводят либо их химическую модификацию, заключающуюся, например, во введении в цепь полиэфиров громоздких звеньев, способных «экранировать» сложноэфирную группу и создавать стерические препятствия, затрудняющие протекание деструкции, либо снижают концентрацию сложноэфирных групп в полиэфире. Существенную роль оказывают также структурные факторы, способствующие снижению скорости диффузии низкомолекулярных жидкостей в полимеры, например, высокая плотность поперечного сшивания отвержденных материалов и т. п.

Испытания на химическую стойкость, оцениваемую по изменению веса и прочности (при температурах от 20 до 50° С), показали, что при 50° С полиэфирные смолы (марки ПН-6, ПН-10 и др.) стойки к действию воды и таких кислот, как серная (различной концентрации от 25 до 70%), 80%-ная о-фосфорная, 10%-ная соляная (рис. 5).

Полиэфирные смолы, модифицированные циклическими кислотными реагентами, мало устойчивы к действию горячих водных растворов щелочи.

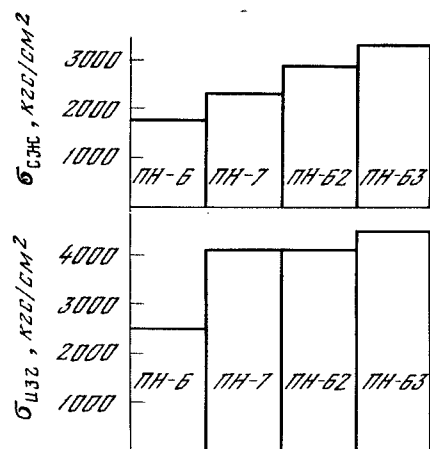


Рис. 4. Прочность стеклопластиков контактного формования на основе трудновоспламеняемых смол в стеклоткани АСТТ (б)-С₂-0

Рис. 5. Изменение веса полиэфирных смол ПН-10 (1—5) и ПН-6 (2', 3') в процессе их выдержки в агрессивных средах при +50° С

1 — в 25%-ной H₂SO₄;
 2, 2' — в 10%-ной HCl;
 3, 3' — в 50%-ной H₂SO₄;
 4 — в 80%-ной H₃PO₄;
 5 — в 70%-ной H₂SO₄

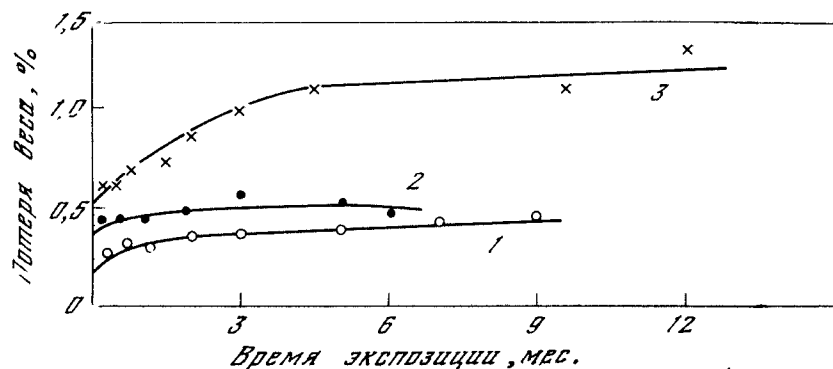
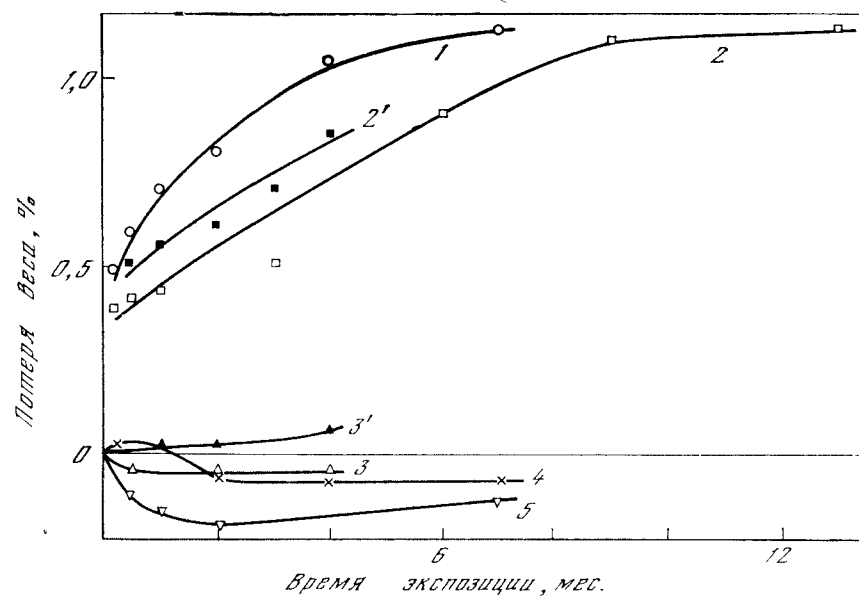


Рис. 6. Изменение веса полиэфирной смолы ПН-15 в процессе выдержки в 10%-ном растворе NaOH

1 — при 20° С; 2 — при 50° С; 3 — при 90° С

Более эффективным оказалось использование для получения химически стойких полиэфирных смол диолов разветвленного и циклического строения. Так, из рис. 6 видно, что смола ПН-15 на основе оксипропилированного дифенилолпропана достаточно устойчива к 10%-ному раствору NaOH (при 20—90° С). Кроме того, она характеризуется хорошей водо- и кислотостойкостью при комнатной и повышенной температурах.

Широкое распространение получили термопластичные и терморективные материалы, армированные коротким стекловолокном. Наиболее известным представителем такого рода пресс-материалов являются реактопласты типа АГ (АГ-4В и АГ-4С). Однако их переработка затруднена тем, что форма их поставки требует дополнительных подготовительных операций (экструдирование, таблетирование и т. д.). Эти операции очень трудоемки и приводят к частичному разрушению волокна. По имеющимся данным после этих операций прочность материала снижается в 1,5—2 раза.

В настоящее время разработан и внедрен в промышленность процесс получения гранулированного терморективного пресс-материала (ГСП) со стекловолокнистым наполнителем, основанный на способности большинства неотвержденных терморективных связующих размягчаться до плавкого состояния при сравнительно низких температурах (70—90° С). Стекловолокнистый материал в виде гранул различной длины и диаметра выгодно отличается от других стекловолокнистов по показателям плотности, насыпного веса и сыпучести и обладает физико-механическими показателями, находящимися на уровне материалов типа АГ.

Применение ГСП на ряде предприятий показало, что их использование позволяет механизировать и автоматизировать процесс изготовления изделий, существенно повышает производительность труда и значительно улучшает санитарные условия производства.

В отличие от обычных экструзионных способов введения стекловолокна в готовые термопласты, при которых исходный полимер подвергается повторному нагреву, разрабатываются методы, позволяющие вводить стекловолокно в одну технологическую стадию. Технологические принципы получения такого рода стеклонаполненных материалов заключаются в равномерном распределении наполнителя в связующем непосредственно в процессе получения полимеров. В результате образуется монолитный материал, не разрушающийся и не разделяющийся при изготовлении деталей методами литья под давлением.

С помощью такого рода приемов разработаны стеклонаполненные полиамиды на основе поликапроамида (капрон КВС) и полигексаметиленсебацинамида (полиамид 68ВС), содержащие 30% стекловолокна по весу, а также комбинацию стекловолокна и полых стеклянных микросфер.

Проведены работы по получению стеклонаполненного поликарбоната, который отличается от ненаполненного более высокими показателями прочности (при растяжении и сжатии), модуля упругости, твердости, деформационной теплостойкости и формоустойчивости (до 150° С), огнестойкости и электроизоляционных свойств. При этом значительно снижаются коэффициент линейного расширения, технологическая усадка и водопоглощение. Однако наблюдается некоторое увеличение удельного веса и снижение удельной ударной вязкости и относительного удлинения при разрыве.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ И НАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Общеизвестно, что на основе МКПМ, в том числе наполненных, получаемых физическими, механическими, механо-химическими и другими методами, можно создавать разнообразные материалы, в которых сохраняются положительные качества исходных составляющих. Так, например, извест-

ные клеи типа БФ, ФРАМ-30, пресс-материалы ФКП и ФКС, пенопласты типа ФК и многие другие получены на основе сочетаний различных типов фенолальдегидных смол с полиацетальными, эластомерами и другими ВМС. Путем сочетания четырех полимерных компонентов был создан клей БФТ-52 с теплостойкостью 200—250° С для склейки фрикционной накладки с металлической частью тормозной колодки автомобиля «Жигули». Прочность сцепления накладки с колодкой составляет 6000 кг при комнатной температуре и превышает 2100 кг после теплового старения при 250° С.

Отечественной промышленностью выпускаются новые марки электроизоляционных и ударопрочных пресс-материалов с интересными физико-механическими свойствами (К-253-59; К-254-51; К-300-21; УВП-К-255-21) на основе продуктов модификации фенол-формальдегидных смол полиолефинами, ацетальными и кремнийорганическими соединениями с введением различных наполнителей.

Реализация принципа получения модифицированных совмещенных и полимерных материалов для создания термореактивных материалов с заданными свойствами оказывается экономически более выгодной, нежели создание нового полимера, обладающего заданным комплексом свойств.

Теперь эти принципы распространены и на термопласты. В качестве примеров могут быть названы полимерные композиции на основе совмещения фторопластов и полиэтилентерефталата с поликарбонатом, полиформальдегидом, полиамидами и т. п.

Такие композиции позволили решить ряд практических задач по созданию высококачественных антифрикционных и износостойких материалов, высокотехнологических клеев-расплавов, материалов для формирования волокон и пленок, литевых конструкционных материалов и др.

Особо следует отметить разработку МКПМ, применяющихся в качестве вибропоглощающих материалов. Эти материалы эффективно используются для борьбы с вибрациями и шумами, создаваемыми различными работающими механизмами. Оказалось, что на основе «чистых» полимеров нельзя разработать эффективные вибропоглощающие материалы. Поэтому последние в большинстве случаев являются многокомпонентными системами, получаемыми методом совмещения различных полимеров, имеющих разные упругие характеристики и близкие температуры стеклования; модификацией высокополимеров низкомолекулярными соединениями и наполнителями; получением блокпривитых сополимеров с разной структурой мономерных звеньев и т. п.

ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИИ

Под пластификацией полимеров в широком значении этого термина обычно понимают эффект повышения подвижности структурных элементов или самих цепных молекул за счет введения в полимер специально подобранных веществ — пластификаторов, не вступающих в химическое взаимодействие с полимером.

Это, естественно, приводит к повышению деформируемости полимерного пластифицированного материала при механическом воздействии во всех трех физических состояниях полимера — стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Одновременно расширяется температурный интервал физического состояния в сторону более низких температур, что приводит к понижению температуры текучести.

Определяющим фактором при этом является совместимость пластификатора с полимером. Если полимер самопроизвольно набухает в пластификаторе, это значит, что он с ним совмещается, т. е. имеет место молекулярное диспергирование за счет термодинамического сродства пластифи-

катора к полимеру. Если пластификатор не имеет термодинамического сродства к полимеру, он самопроизвольно в полимер не проникает, т. е. набухания не происходит.

Работы по синтезу пластификаторов и исследованию их совместимости с поливинилхлоридом в основном направлены на создание пластификаторов, обеспечивающих получение морозостойких, бензостойких, теплоустойких и негорючих материалов.

Известно, что наиболее морозостойкие пластифицированные композиции в настоящее время получают при использовании в качестве пластификаторов эфиров себаценовой кислоты. Однако высокая цена и дефицитность последних ограничивают применение материалов на их основе.

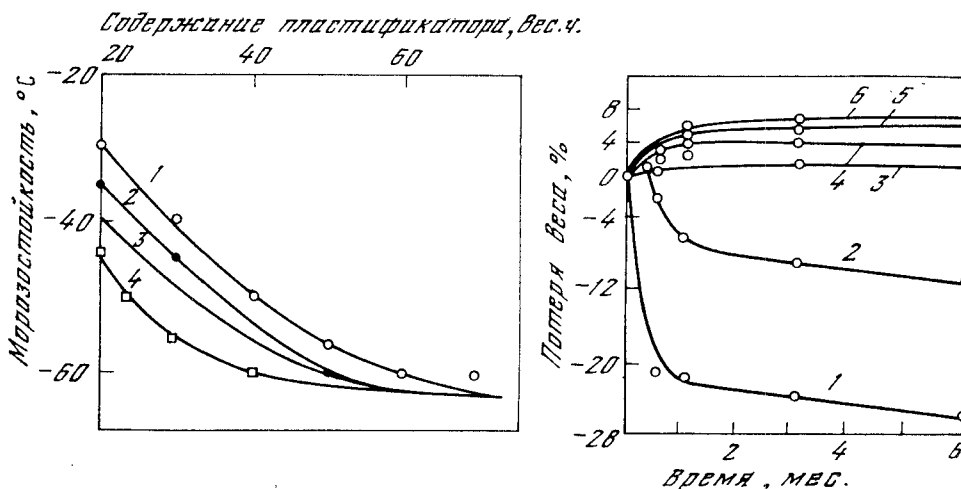


Рис. 7. Зависимость морозостойкости ПВХ-пластиката от содержания пластификатора
1 — ди-(2-этилгексил)себацнат; 2 — ди-(2-этилгексил)эфир дикарбоновых кислот $C_6 - C_{10}$; 3 — ди-(2-этилгексил)адипинат; 4 — ди-(2-этилгексил)эфир 1,10-декандикарбоновой кислоты

Рис. 8. Зависимость изменения веса ПВХ-пластиката от времени выдержки в дизельном топливе при $50^\circ C$, содержащего 40 вес. ч. пластификатора

1 — ди-(2-этилгексил)себацнат; 2 — ди-(2-этилгексил)фталат; 3—6 — полиэфирные пластификаторы

Нашими работами последних лет показано, что эфиры 1,10-декандикарбоновой кислоты в полной мере могут заменить эфиры себаценовой кислоты, а в ряде случаев обеспечивают получение систем с лучшим комплексом свойств. Существенным является и то, что эфиры 1,10-декандикарбоновой кислоты в 3 раза дешевле эфиров себаценовой кислоты.

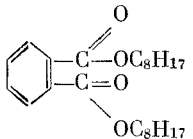
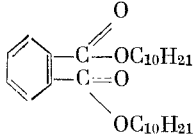
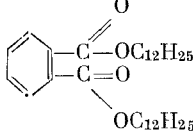
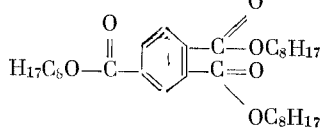
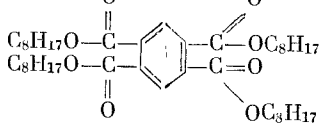
Хорошие результаты по морозостойкости получены на эфирах смеси алифатических кислот $C_6 - C_{10}$ (рис. 7).

Одним из существенных требований к поливинилхлоридным пластикатам является их бензостойкость. Все выпускаемые промышленностью диэфирные пластификаторы полностью растворимы в бензине и, следовательно, материалы на их основе быстро теряют деформационные свойства при контакте с бензином за счет экстракции пластификатора.

Определенный прогресс в отношении создания бензостойких материалов был достигнут после разработки нами новых типов так называемых полиэфирных пластификаторов, обладающих ограниченной растворимостью в дизельном топливе и масле.

Полиэфирные пластификаторы экстрагируются из пластикатов незначительно; величина экстракции зависит от их состава, молекулярного веса и продолжительности выдержки.

Пластификаторы для термостойких поливинилхлоридных пластиков

Пластификатор	Структурная формула	Температура, °C
Ди-(2-этилгексил)фталат		60
Ди(изодецил)фталат		80
Ди(изододecil)фталат		105
Три-(2-этилгексил)три-меллитат		125
Тетра-(2-этилгексил)пиромеллитат		135

Характерно, что вес и механические свойства пластиков (прочность при растяжении, относительное удлинение, модуль при 100%-ной деформации) на полиэфирных пластификаторах при долговременной выдержке (до 6 мес.) в дизельном топливе практически не изменяются (рис. 8). Полиэфирные пластификаторы могут применяться и при разработке немигрирующих пластиков и термостойких композиций. Кроме полиэфирных пластификаторов для разработки рецептур термостойких поливинилхлоридных кабельных пластиков созданы новые марки пластификаторов, обеспечивающих создание материалов, работающих в интервале температур 125—135° С.

В таблице приведены термостабильные пластификаторы для термостойких поливинилхлоридных пластиков и максимальные температуры их длительной эксплуатации.

Существенным фактором при разработке пластифицированных систем является придание им огнестойкости. Разработаны новые фосфор- и фосфоргалогенсодержащие пластификаторы — дифенилизобутилфенилфосфат, триизобутилфенилфосфат, трихлорпропилфосфат, дибромэтилфосфат и др., снижающие горючесть композиций. Фосфоргалогенсодержащие пластификаторы придают композициям, в том числе на основе эфиров целлюлозы и пенополиуретанов, большую огнестойкость, чем триалкил- и триарилфосфаты.

Обычно считают, что все пластификаторы снижают прочностные свойства композиции.

Нами и другими исследователями было показано, что во всей области стеклообразного состояния динамический модуль E' пластикатов выше, чем E' непластифицированного поливинилхлорида. При этом было также показано, что один и тот же пластификатор, введенный в полимер, оказывает различное воздействие в зависимости от того, в каком состоянии находится система — в высокоэластическом или стеклообразном.

Этот факт, сам по себе интересный, безусловно должен учитываться при практическом использовании пластифицированных материалов.

В. Е. Гуль

ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ПРОЧНОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ

Развитие науки и техники предъявляет новые требования к полимерным материалам. Одним из наиболее важных является увеличение прочности и температурных пределов сохранения заданных эксплуатационных характеристик. Увеличение прочности тела означает увеличение энергии связей между структурными элементами, разъединение которых обуславливает разрушение тела.

При механическом разрушении полимерного тела в процессе эксплуатации особое значение приобретает распределение наиболее прочных связей в направлениях, по которым в теле возникают наибольшие напряжения. Как будет показано в дальнейшем, увеличение способности тела противостоять разрушению не требует равномерного увеличения энергии всех связей между элементами структуры тела. Наоборот, необходимо наличие по крайней мере двух типов связей: прочных, обеспечивающих противодействие разделению тела на части, и лабильных, разрыв и перегруппировка которых способствуют рассеиванию энергии, освобождающейся в результате осуществления элементарного акта разрыва [1]. Наличие двух типов связей и ориентацию прочных связей в требуемом направлении удобно обеспечить, создавая двух- или многокомпонентные системы и ориентируя в нужном направлении наиболее прочный из компонентов. Расширение температурных пределов эксплуатации материалов требует увеличения энергии связей, чтобы флуктуации тепловой энергии при максимальной температуре эксплуатации не могли разрушить такое их количество, при котором наступает потеря необходимого комплекса эксплуатационных свойств [2, 3].

Таким образом правильный выбор материала так же, как и синтез полимеров с заданными свойствами, требует ответа на вопрос: между какими элементами структуры осуществляются связи и какова природа связей, рвущихся при разрушении полимерного материала в конкретных условиях эксплуатации.

Для индивидуальных полимеров проблема сводится к определению энергии активации элементарного акта разрыва и объема, в котором осуществляется этот элементарный акт. В принципе такие определения возможны с использованием любых физически обоснованных уравнений,

отражающих молекулярно-кинетическую природу разрушения полимеров, например уравнений вида [4—7]:

$$\tau_p = \tau_{0 \text{ exp}} \frac{U_0 - \gamma \sigma_p}{RT} \quad (1)$$

или

$$\sigma_p = K v_{\text{exp}} \frac{U}{RT}, \quad (2)$$

где $\gamma = \alpha\beta$, $U = U_0 - \alpha\beta\sigma_p$.

Первое уравнение удобно использовать при режимах эксплуатации, когда соблюдается условие постоянства деформирующего напряжения $\sigma_p = \text{const}$; второе — при режимах эксплуатации, когда соблюдается постоянство скорости нагружения, так как v (скорость роста магистрального дефекта) обычно находится в простом соотношении со скоростью нагружения, скоростью растяжения и т. п. [8].

Следует иметь в виду, что механизм разрушения, а следовательно, характер и число рвущихся в элементарном акте связей зависят от условий эксплуатации. Например, при низкой температуре и достаточно большой скорости нагружения флуктуации тепловой энергии не успевают разрушить числа лабильных связей, достаточных для того, чтобы их суммарная прочность стала меньше прочности стабильных химических связей. Следовательно, разрушаются связи за счет сил главных химических валентностей, а не за счет межмолекулярного, ван-дер-ваальсова взаимодействия.

Наоборот, если температура достаточно высока и скорость нагружения мала, то успевает произойти разрушение большого количества связей межмолекулярного взаимодействия, и оставшиеся неразрушенными в сумме характеризуются меньшей энергией по сравнению с химическими связями. В последнем случае разделение тела на части осуществляется за счет разрыва сил межмолекулярного взаимодействия. Крайними случаями являются хрупкое разрушение при кратковременном интенсивном нагружении и разрушении тела, которое начинает течь уже под действием сил тяжести. Между этими крайними случаями, по-видимому, имеет место множество переходных механизмов, отличающихся друг от друга соотношением числа и характером рвущихся связей.

Реализация того или иного механизма обусловлена не только и не столько внешними факторами, сколько соотношением энергий связей, существующих в теле, и молекулярной и надмолекулярной организацией элементов структуры [9, 10]. Эти общие рассуждения становятся достаточно конкретными, как только мы определим, что суммарная энергия всех рвущихся в элементарном акте разрыва связей определяется значением U_0 , а число и тип этих связей определимы из сопоставления значений объема, в котором совершается элементарный акт разрыва — α , и межатомных расстояний и валентных углов в звене молекулы полимера [11].

Учитывая неоднородность полимерных материалов, а также сосуществование надмолекулярных образований различного уровня следует принимать во внимание влияние неоднородности на статистический характер прочности индивидуальных полимеров. Проблема значительно усложняется при переходе от индивидуальных полимеров к многокомпонентным системам. Возникает естественный вопрос: не будет ли увеличение структурной неоднородности системы сопровождаться увеличением дисперсии характеристик прочности и ухудшением вследствие этого прочностных свойств полимерного материала.

Оказывается, что неоднородность структуры, как правило, означает наличие различных типов связей и, следовательно, разных типов релаксационных процессов. При известных условиях наличие нескольких типов

релаксационных процессов может создать благоприятные условия для повышения прочности системы.

Применительно к эластомерам было показано [12], что разность высот спектров времен релаксации $\Delta \lg H(\tau)$ коррелируется с дисперсией характеристик упругости и прочности.

Вариационный коэффициент равновесного модуля высокоэластичности ($\chi_{E\infty}$) и однозначно связанная с ним дисперсия разрушающего напряжения (χ_{σ_p}) определяются через $\Delta \lg H(\tau)$ с помощью соотношения [12] следующего типа:

$$\Delta \lg H \cong \Delta \lg H_0 + K' \chi_{\sigma_p}, \quad (3)$$

где $\lg H_0 \approx 0,2 \div 0,3$ — отрезок, отсекаемый кривой $\Delta \lg H = f(\chi_{\sigma_p})$ на оси ординат; K' — параметр, учитывающий размеры и форму образца, а также условия нагружения.

Идея, на которой базируется физическое обоснование такой зависимости, состоит в следующем. Многообразие типов кинетических единиц, участвующих в процессе перестройки структуры при разрушении полимерных материалов, обуславливает многообразие микромеханизмов разрушения и, следовательно, дисперсию характеристик прочности. Поэтому между дисперсией характеристики подвижности кинетических единиц и дисперсией характеристик прочности должна быть корреляционная зависимость, которая и представлена уравнением (3).

Было показано, что при наличии в резине неоднородных включений размером $10^5 \text{ \AA}$ и выше дисперсия расстояний между ними изменяется симбатно χ_{σ_p} . Делается заключение, что неоднородности структуры таких размеров приводят к снижению прочности. Перемещение столь крупных кинетических единиц не может способствовать «рассасыванию» напряжений. Естественно, что сказанное имеет смысл при определенной скорости нагружения. Аналогичный приведенному выше анализ показал, что неоднородности размером 10^2 — $10^4 \text{ \AA}$ благоприятствуют «рассасыванию» напряжений и способствуют увеличению прочности. По-видимому, наличие частиц активной сажи, комплексов каучук — сажа, микрогетерогенности смесей полимеров, ассоциатов полисульфидных связей, метилвинилпиридиновых и карбоксилатных групп размером 350—5000 $\text{\AA}$ способствует улучшению характеристик прочности резин при стандартных условиях испытания.

Увеличение прочности полимерных материалов при достижении определенной степени неоднородности наблюдали также при исследовании смесей полимеров.

В резинах, содержащих комбинации каучуков, сильно отличающихся полярностью, разброс характеристик упругости и прочности изменяется по кривым с минимумом. Положение минимума, как правило, совпадает с максимальными значениями σ_p и усталостной выносливостью [13, 14].

Вообще известно [15, 16], что прочность меняется в зависимости от соотношения полимеров смеси неаддитивно. Априори нельзя сказать, пройдет экспериментальная кривая прочность — состав выше или ниже аддитивной прямой. На ход кривой влияют многие факторы. Ход кривой может быть, в частности, кардинально изменен введением соответствующих сшивающих агентов наполнителей или пластификаторов [15].

Ход кривой свойство — состав, а следовательно получение лучших свойств при совмещении полимеров, либо не зависит от совместимости полимеров, либо это влияние не является решающим. В ряде случаев однофазная смесь менее прочна, чем двухфазная (рис. 1). Это объясняется затруднением ориентации макромолекул в однофазных смесях [16]. Неоднородность определенного уровня не только не вредна, но и, наобо-

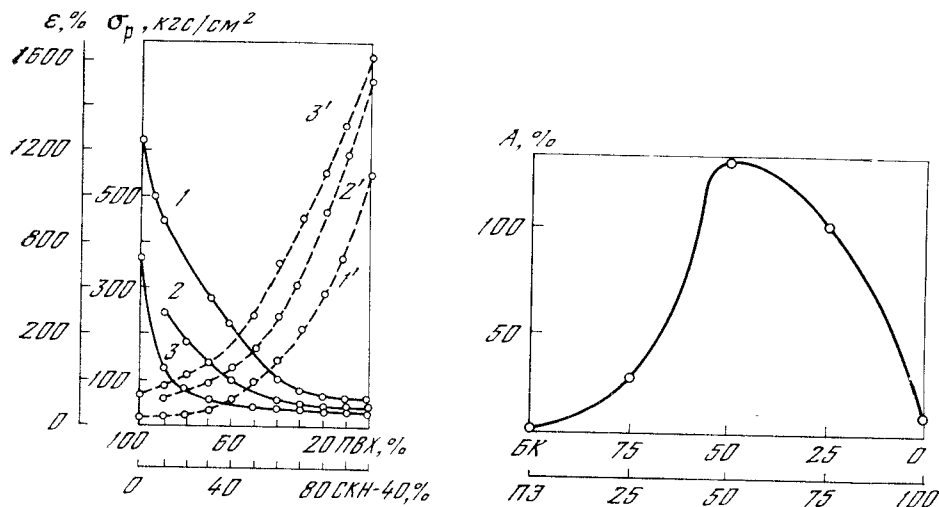


Рис. 1. Зависимость характеристик прочности от состава смеси ПВХ — СКН-40

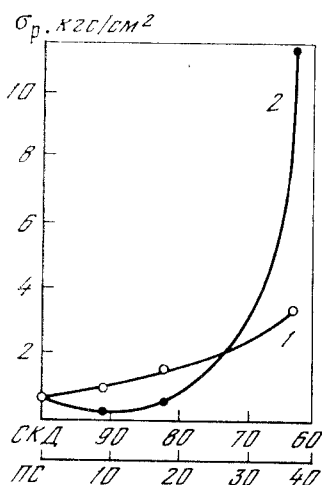
1 — вальцованные смеси, прессованные при 160° С; 2 — вальцованные смеси, прессованные при 70° С; 3 — смеси, полученные из раствора в циклогексане (разрушающее напряжение — (1, 2, 3); относительное удлинение при разрыве — (1', 2', 3')) [15]

Рис. 2. Зависимость анизотропии механических свойств (A) от состава смеси бутылкаучук — полиэтилен (БК — ПЭ)

$A = \frac{\sigma_{p\parallel} - \sigma_{p\perp}}{\sigma_{p\perp}} \cdot 100\%$, где индекс $\parallel$ соответствует прочности в продольном, и индекс $\perp$ в поперечном направлениях [15]

Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения невулканизированной смеси бутадиенового каучука от содержания полистирола с молекулярным весом

1 — 7700; 2 — 370 000 [15]



рот, бывает полезной. Уровень «полезной» неоднородности определяется условиями эксплуатации.

Так, неоднородность коллоидного размера и даже двухфазная структура в смесях полимеров не только приводит к увеличению прочности сверх той, что присуща однофазной смеси, но и снижает (в крайнем случае не повышает) разброс показателей прочности, как это было показано на примере смесей каучуков [16].

При смешении полимеров на обычном механическом оборудовании практически невозможно образование сферических частиц дисперсной фазы. Малое поверхностное натяжение на границе полимер — полимер, высокая вязкость смеси, большие сдвиговые условия приводят к тому, что возникают анизометричные частицы, и если при переработке происходит преимущественная ориентация материала в одном направлении, то в смеси полимеров возникает анизотропия свойств, во много раз большая, чем у индивидуального полимера, перерабатываемого в таких же условиях. Это было показано на смесях каучуков, смесях каучука и пластмассы и на смесях пластмасса — пластмасса. Один из примеров приведен на рис. 2 [16].

На прочность многокомпонентных систем влияет не только размер носителей, но и величина молекулярного веса и содержания стеклообраз-

ного полимера. Вводили обычный полистирол (ПС) в каучуки в количестве 10—40 % при 130° С и определяли прочность невулканизированной и вулканизированной смесей. Оказалось, что, в соответствии с известными из литературы данными, при увеличении содержания ПС в смеси более 20 объемн. % происходит увеличение прочности невулканизированной смеси (рис. 3). При таком содержании возникает каркас полистирольной фазы, и чем больше прочность фазы, тем больше прочность смеси, поэтому прочность смеси с высокомолекулярным ПС больше, чем с низкомолекулярным. При малом содержании ПС (в пределах 10 %) каркас ПС не образуется и там прочность (или модуль или вязкость при комнатной температуре) выше в случае низкомолекулярных образцов, которые диспергируются лучше высокомолекулярных. Эффект этот наиболее отчетливо проявляется в случае вулканизатов (рис. 4).

Действительно, при деформации вулканизатов развиваются более высокие напряжения, чем в сырой смеси, поэтому прочность каркаса ПС не играет заметной роли, и эффект усиления высокомолекулярным ПС при больших его содержаниях невелик. Однако низкомолекулярный ПС при малом содержании дает очень высокий эффект усиления. По другим данным максимальное усиление может наблюдаться даже при содержании низкомолекулярного ПС 5 %. Таким образом, можно наблюдать сильную зависимость эффекта усиления ПС от молекулярного веса (рис. 5). Это обусловлено более сильным диспергированием ПС малого молекулярного веса по сравнению с ПС большого молекулярного веса. При сильном диспергировании происходит захват макромолекул каучука и фиксация их при охлаждении в частицах ПС. Возникающая структура подобна структуре двублочного блок-сополимера. Двублочник, как известно, характеризуется низкой прочностью, так же как рассматриваемые невулканизованные смеси. После вулканизации макромолекулы каучука сшиваются и структура становится похожа на трехблочник (термоэластопласт), в котором молекулы полибутадиена прикреплены к разным доменам ПС [17]. Поэтому эффект усиления в вулканизатах, содержащих низкомолекулярный ПС, проявляется столь определенно.

Зависимость прочности от содержания ПС (т. е. от количества его частиц) здесь, по-видимому, имеет ту же природу, что и optimum вулканизации. Таким образом, видимо, имеется два механизма усиления каучука пластмассой: при большом наполнении, когда усиливает каркас пластмассы, и при малом наполнении после вулканизации матрицы каучука, когда эффект усиления достигается благодаря наличию «проходных» молекул каучука, делающих частицы пластмассы (обязательно мелкодисперсные) своеобразными полифункциональными узлами в общей пространственной сетке вулканизата [16].

Для проявления эффекта усиления необходимо наличие двух типов связей: прочных и лабильных [1]. Поэтому при сравнении величин прочности каучука, наполненного поропксообразным полиамидом, с прочностью той же системы, но содержащей резотропин (обеспечивающий химическое взаимодействие каучука и полиамида), эффекта увеличения усиливающего действия в присутствии резотропина не обнаружено (рис. 6).

При образовании химических связей между каучуком и наполнителем прочность системы обычно уменьшается.

В ряде случаев упрочнение полимерного материала может быть обеспечено путем введения компонента, который ответствен не за возникновение более прочных локальных связей, как это было описано выше, а наоборот. В последнем случае образование двух типов связей (прочных и лабильных) осуществляется за счет локального ослабления межмолекулярного взаимодействия, например при введении в систему пластификатора [18].

С введением пластификатора в смеси полимеров можно гораздо чаще, чем в индивидуальных полимерах, наблюдать увеличение прочности

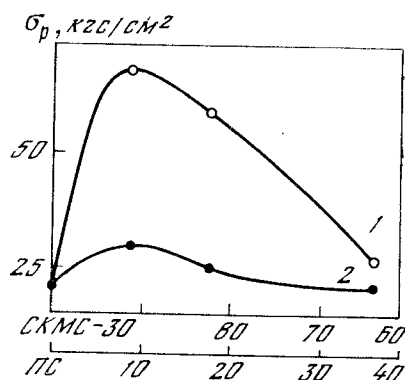


Рис. 4. Зависимость разрушающего напряжения вулканизатов бутадиен-стирольного каучука от содержания полистирола с молекулярным весом
1—28 000; 2—370 000 [15]

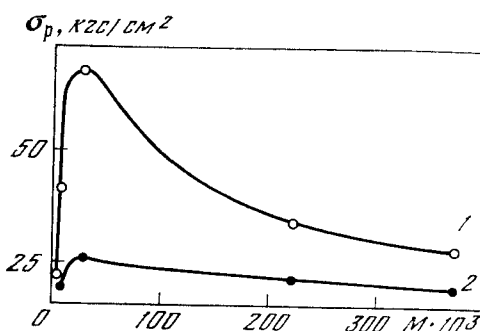


Рис. 5. Зависимость разрушающего напряжения вулканизатов бутадиен-стирольного каучука от молекулярного веса полистирола
1—10% ПС; 2 — 40% ПС [15]

(в том числе усталостной выносливости) с ростом содержания пластификатора. Этот эффект наблюдается [16] на примере смеси СКИ и СКН-40, особенно при введении так называемого селективного пластификатора, смешивающегося лишь с одним из полимеров смеси.

На рис. 7 показано изменение разрушающего напряжения вулканизатов натурального каучука с 30% активной сажи в зависимости от степени набухания Θ в дибутилфталате. Независимо от способа введения в многокомпонентную систему на основе эластомера пластификатора при небольших содержаниях последнего прочность системы увеличивается. Было показано [1], что это имеет место вследствие образования лабильных связей, способствующих рассасыванию напряжений в вершине растущего дефекта, увеличение в этой области дополнительной ориентации материала и, следовательно, его упрочнения.

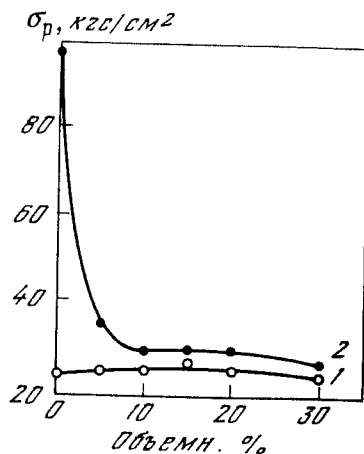


Рис. 6. Зависимость разрушающего напряжения вулканизатов бутадиен-стирольного каучука от содержания порошка полиамида
1—5% (резотропина); 2 — не содержит резотропина [15]

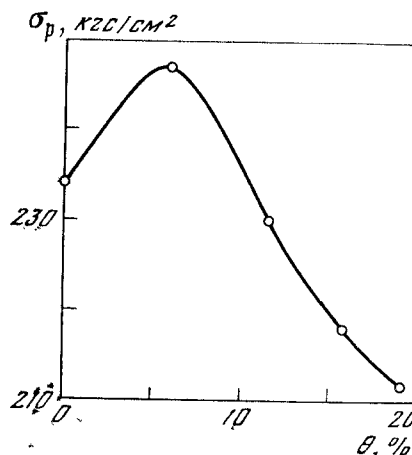


Рис. 7. Зависимость разрушающего напряжения наполненного вулканизата натурального каучука от степени набухания в дибутилфталате [18]

Все приведенные механизмы упрочнения (обусловленные введением в полимерную систему компонентов, образующих либо более стабильные, либо более лабильные связи между элементами структуры) характеризовались изотропным изменением прочности. Между тем как, например, однородная ориентация полимерного материала в направлении вытяжки обуславливает усиление в этом направлении и ослабление — в перпендикулярном направлении.

При двухосной ориентации наблюдается ослабление в направлении, перпендикулярном плоскости ориентации.

В реальном изделии распределение напряжений может происходить иногда по весьма сложному закону. Зная вид эпюры напряжений, можно было бы реализовать внутренние ресурсы прочности в наиболее опасных направлениях. Осуществить это путем направленной ориентации в большинстве случаев не представляется возможным. Возникает потребность перехода от «скалярного» усиления к «тензорному». Представляется заманчивым обеспечить путем введения в систему усиливающих компонентов увеличения прочности материала в наиболее опасных (в данной конструкции) направлениях. Это частично реализуется, например, при наполнении полимерной системы нитями, расположенными вдоль оси максимальных напряжений. Однако такой способ обеспечивает только направленное линейное усиление материала.

Направления, по которым возникают максимальные напряжения, далеко не всегда являются прямолинейными. Кроме того, усиление тонкодисперсным наполнителем всегда носит «скалярный» характер, т. е. увеличение прочности не зависит от направления. В последнее время нами предложен способ усиления полимерных систем в строго заданном направлении [49]. Смысл этого способа сводится к тому, что частицы тонкодисперсного усиливающего наполнителя располагают вдоль силовых линий магнитного, электрического или механического полей. В кристаллических полимерах упрочнение достигается при малых концентрациях, так как частицы являются центрами кристаллообразования (рис. 8). В термореактивных некристаллических полимерах усиление наблюдается тогда, когда ориентирующееся на поверхности частиц полимерное связующее образует в системе непрерывную трехмерную сетку ориентированных макромолекул.

На рис. 9 показано, что оптимальное содержание порошка никеля соответствует $\sim 300\%$. Естественно, что эти эффекты зависят от природы наполнителя (рис. 10, 11). Так, например, наполнение полипропилена не карбонильным, а электролитическим никелем или порошком серебра (рис. 12) не сопровождалось увеличением прочности.

Если после введения активного дисперсного наполнителя в жидкий полимер проводить отверждение в поле, ориентирующим расположение частиц наполнителя вдоль силовых линий, то эффект упрочнения будет направленным. На рис. 13 показана структура полипропилена, наполненного тонкодисперсным никелем, вводимым в расплав.

Во время отверждения на систему накладывали магнитное поле, вследствие чего частицы никеля ориентировались вдоль его силовых линий. Вдоль силовых линий магнитного поля при этом формировались сферолитные ленты, упрочнявшие систему в заданном направлении. Перемещением либо магнита либо отверждаемого образца добивались расположения частиц вдоль линий любой заданной формы.

Итак, на основании изложенного можно прийти к заключению, что упрочнение полимерных многокомпонентных систем достигается соответствующей ориентацией элементов структуры, приводящей к направленному распределению прочных связей, препятствующих разделению системы на части и лабильных связей, разрыв которых способствует рассоединению перенапряжений.

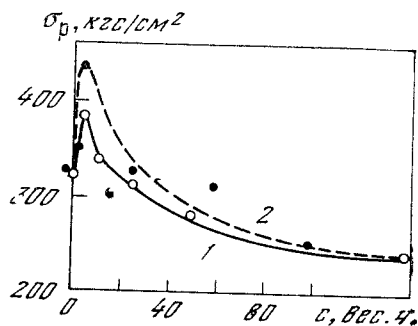


Рис. 8. Зависимость разрушающего напряжения пленок из полипропилена от концентрации никелевого порошка для образцов, отвержденных без магнитного поля (1) и в магнитном поле (2) [19]

Поэтому для усиления многокомпонентных систем в числе прочих приемов пользуются также тем, что вводят анизометричные структурные образования, образующие прочный каркас, определяющий прочность системы в целом. В качестве такого армирующего наполнителя помимо стекловолна используются графитизированные волокна. Так, например, фирма «Юнион карбайд» сообщила о получении посредством контролируемого пиролиза целлюлозных материалов волокна [20], разрушающее напряжение которого составляет при комнатной температуре 2800 кгс/см². Прочность таких систем, которые образуются при введении прочных и гибких нитей в среду полимерного связующего, существенным образом

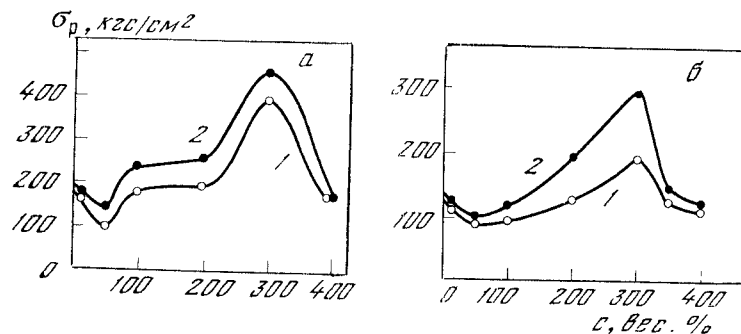


Рис. 9. Зависимость разрушающего напряжения электропроводящего клея на основе смолы ЭД-5 от концентрации никелевого порошка, отвержденного вне поля (1) и в магнитном поле (2)

а — никель карбонильный; б — никель электролитический [19]

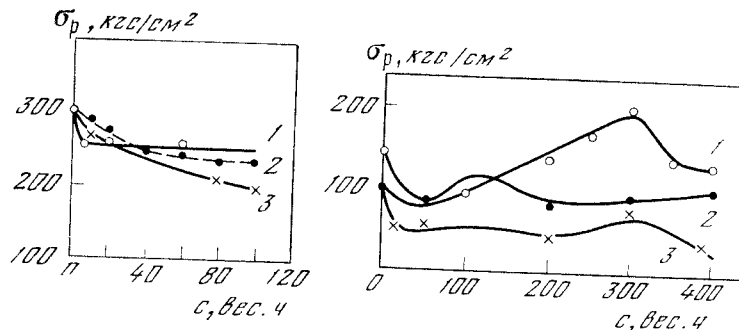


Рис. 10. Зависимость разрушающего напряжения пленок полипропилена от природы металлического наполнителя

1 — никель электролитический; 2 — серебро; 3 — посеребренная медь [19]

Рис. 11. Зависимость разрушающего напряжения эпоксидного клея от природы металлического наполнителя

1 — никель электролитический; 2 — посеребренная медь; 3 — медь [19]

определяется адгезией между наполнителем и связующим. Особенно интересные результаты удается получать при подборе таких нитей, химическая структура которых благоприятствовала бы адгезии с органическим связующим и обеспечивала бы сохранение прочности при достаточно высоких температурах. С этой целью помимо графитизированных волокон используются высокопрочные волокна и «усы» из вольфрама, молибдена, бора, стекла и кремния. Такие комбинированные материалы изготавливаются на основе тугоплавких металлов и полимерных связующих [21]. С этой целью пиролитический графит осаждали в виде тонких пленок на жидкие металлические подложки [22]. Такие волокна характеризовались значением разрушающего напряжения порядка $9 \cdot 10^3$ и даже $18 \cdot 10^3$ кгс/см².

Для упрочнения материалов, применяемых в ракетостроении, широко используются керамические «усы», обладающие прочностью на два порядка более высокой, чем, например, стекловолокно, металлический корд и т. п. [23].

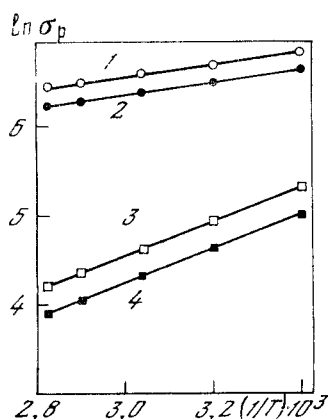


Рис. 12. Зависимость σ_p от $1/T$ индивидуальных пленок сарана (2) и полиэтилена (4) и двухслойных материалов на основе сарана (1) и полиэтилена (3)

Рис. 13. Расположение сфероидов в полипропилене, наполненном карбонильным никелем и отвержденным в магнитном поле [19]



Исследование разрушения армированных пластиков показало, что прочность таких материалов в первую очередь определяется прочностью наполнителя и взаимодействием армирующих волокон с полимерной матрицей.

Для того чтобы иметь возможность рационально подбирать компоненты с целью увеличения прочности комбинированных систем, необходимо разобратся в причинах увеличения прочности. С этой точки зрения особый

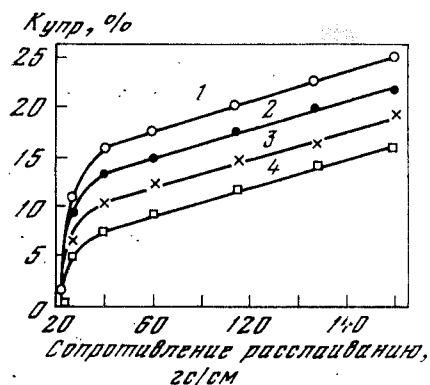


Рис. 14. Зависимость коэффициента комбинационного упрочнения ($K_{упр}$) от прочности связи между слоями в материалах

1 — на основе ПЭВД;
2 — целлофана, вырезанного в поперечном направлении;
3 — сарана;
4 — целлофана, вырезанного в продольном направлении

интерес представляют комбинированные пленочные материалы, для которых был обнаружен так называемый эффект комбинационного упрочнения [25]. Этот эффект заключается в том, что значение разрушающего напряжения двухслойного материала при прочих равных условиях превышает значение разрушающего напряжения однослойных материалов. Этот эффект наблюдался даже при малых значениях адгезии одного слоя к другому и при малой когезионной прочности промежуточного склеивающего слоя. Комбинационное упрочнение имело место в широком диапазоне температур и количественно оценивалось так называемым коэффициентом комбинационного упрочнения:

$$K_{упр} = \frac{\sigma_{р\text{ак}} - \sigma_p}{\sigma_p},$$

где $\sigma_{р\text{ак}}$ — экспериментальное значение разрушающего напряжения двухслойного материала; σ_p — разрушающее напряжение дублированных пленок, рассчитанное как

$$\sigma_{p1} \frac{S_1}{S} + \sigma_{p2} \frac{S_2}{S} = \sigma_p,$$

где символы 1, 2 относятся к пленкам 1 и 2.

Температурные и скоростные зависимости разрушающего напряжения линейны в координатах $\ln \sigma_p = f(1/T)$ и $\ln \sigma_p = \varphi(v)$ (рис. 12), что свидетельствует об одинаковой термофлуктуационной природе, отраженной в уравнениях (1) и (2). Для комбинированных пленочных материалов установлена зависимость степени упрочнения от прочности связи между слоями (рис. 14). Упрочнение наблюдается только после достижения определенного (хотя и малого) значения прочности связи между слоями. С увеличением адгезии между слоями эффект упрочнения становится более отчетливым и более специфичным в смысле влияния химической природы индивидуальных пленок. Оказалось, что упрочнение происходит вследствие одновременного действия двух факторов [25, 26]:

1. «Залечивание» поверхностных дефектов в результате нанесения связующего. Этот эффект наблюдается, по-видимому, не только в случае пленочных материалов, но также и при разрушении стеклопластиков [27].

Если в качестве индивидуальной пленки в многослойном пленочном материале использовать пленку с нанесенным полимерным покрытием, которое сглаживает острые контуры поверхностных микротрещин и скрепляет створки трещины друг с другом, то чем больше значение σ_p индивидуальной пленки, тем прочнее комбинированный материал.

2. Изучение процесса разрушения индивидуальных и комбинированных материалов методом кипосъемки в поляризованном свете показало, что в эффекте упрочнения повинно также поглощение слоем связующего кинетической энергии, освобождающейся при элементарном акте надрыва [1, 27]. Кинофильмы разрушения комбинированных пленок, снятые в поляризованном свете, свидетельствуют о наличии релаксационных процессов рассасывания перенапряжений в дефектных местах комбинированного пленочного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Гуль. Структура и прочность полимеров. М., «Химия», 1971.
2. В. А. Попов. Докторская диссертация. М., ВИАМ, 1966.
3. К. Е. Перепелкин. Механика полимеров, № 5, 790 (1971).
4. В. Е. Гуль, Н. Я. Сиднева, Б. А. Догадкин. Колл. ж., 13, 425 (1951).
5. Г. М. Бартнев. Изв. АН СССР, ОТН, № 9, 53 (1955).
6. С. Н. Журоков, Б. Н. Нарзулаев. ЖТФ, 23, 1677 (1953).
7. В. Р. Регель, А. М. Лексовский, А. И. Слуцкер, В. Т. Тамуж. Механика полимеров, № 4, 597 (1972).
8. В. Е. Гуль, Г. П. Крутецкая. ДАН СССР, 114, 973 (1957).
9. Д. Берри. Разрушение твердых полимеров. М., «Химия», стр. 125.
10. У. Г. Гафуров. Механика полимеров, № 4, 649 (1971).
11. В. Е. Гуль. Механика полимеров, № 3, 474 (1968).
12. Л. Е. Вилицкий. Труды Международной конференции по каучуку и резине. М., «Химия», 1971, стр. 180.
13. Л. Е. Вилицкий, А. Н. Костылева. Каучук и резина, № 8, 14 (1972).
14. Л. Е. Вилицкий, В. Г. Эпштейн, В. Л. Прокофьева. Изв. вузов, Химия и хим. технология, № 2, 28 (1969).
15. В. Н. Кулезнев. Докторская диссертация. М., МИТХТ, 1973.
16. А. Д. Слуккин. Высокомол. соед., А13, 2341 (1971).
17. А. Д. Слуккин, В. Е. Гуль. Механика полимеров, 1972, 774.
18. В. Е. Гуль, В. Л. Федюкин, Б. А. Догадкин. Колл. ж., 15, 11 (1953).
19. В. Е. Гуль, Н. Н. Туркова, М. Г. Голубева. ДАН СССР, 199, 135 (1971); В. Е. Гуль, Н. Н. Туркова, М. Г. Голубева. Высокомол. соед., Б13, 341 (1971).
20. Missiles Rockets, 17, 19, 33 (1965).
21. Advanced Fibrous Reinforced Composites. Norts, Hollywood, Calif. (31, A, 39, 1966).
22. W. A. Robba. Chem. Abstr., 66, 97908 (1967).
23. W. H. Sutton. Ann. Mines, 10/11, 1009 (1966).
24. H. J. Wagner. Prod. Design Eng., 9, 1, 25 (1966).
25. В. Е. Гуль, Н. М. Дворецкая, Г. Г. Попова, В. Г. Раевский. ДАН СССР, 172, 637 (1967).
26. Н. М. Дворецкая, Р. И. Дмитриев, Д. Н. Михайленко, В. Е. Гуль. Высокомол. соед., А14, 299 (1972).
27. В. Е. Гуль, И. М. Чернин, Е. Э. Заборовская, Э. П. Донцова, В. Ю. Гильдис. Высокомол. соед., 5, 274 (1963).

В. Ф. Евстратов

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ДАЛЬНЕЙШИЕ НАПРАВЛЕНИЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ В РЕЗИНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Резиновая промышленность СССР — крупнейшая отрасль народного хозяйства, уровень которой определяет технический прогресс в ряде смежных отраслей промышленности и в сельском хозяйстве. В период научно-технической революции развитие резиновой промышленности, как и всего народного хозяйства в целом, в решающей степени определяется уровнем научной разработки проблем и эффективным внедрением полученных результатов в промышленное производство.

Специфика научно-исследовательских работ в резиновой промышленности связана с крайней сложностью объектов исследования, являющихся многокомпонентными системами, содержащими, как правило, свыше полутора десятков ингредиентов. В результате подбора соответствующего состава таких систем и придания им сетчатой структуры резиновые смеси приобретают свойства конструкционных материалов, применяемых для самых разнообразных назначений.

Создание теории работы резиновых изделий, разработка методов их конструирования и расчета являются важнейшими направлениями исследовательских работ в резиновой промышленности, определяющими требования к свойствам резин и технологии их производства. В этой области проводились фундаментальные исследования, однако они не являются предметом настоящего доклада.

Большой цикл работ, получивший особое развитие в последние годы, составляют разработки новых технологических процессов производства резиновых изделий, обеспечивающих на базе создания поточных линий производства и разработки нового оборудования повышение производительности труда в резиновой промышленности.

Указанные работы являются одним из важнейших направлений в деятельности научно-исследовательских отраслевых институтов, однако рассмотрение их также выходит за рамки настоящего доклада, как и проблемы, связанные с механикой резин.

Следует подчеркнуть, что резиновая промышленность в СССР ставит перед научно-исследовательскими организациями ряд специфических задач, связанных с ее ориентацией на синтетический каучук и на полное исключение в перспективе натурального каучука (НК) из рецептуры резин. По объему производства наиболее перспективного каучука резиновой промышленности — синтетического полиизопрепа, — а также по уровню его потребления Советский Союз уже в настоящее время является ведущей страной. В связи с такой спецификой сырьевой базы резиновой промышленности нашей страны к развитию научно-исследовательских работ в этой области полимерной науки предъявляются особенно высокие требования.

За истекший период выполнен важнейший цикл работ по сравнительному исследованию структуры и свойств натурального и синтетического полиизопрепов. Были установлены различия в их механическом и химическом поведении и выяснены причины, вызывающие эти различия. Основное внимание при этом уделялось изучению СКИ, полученному с применением комплексных катализаторов, как каучуку с микроструктурой цепей, близкой к структуре натурального каучука.

Основное различие в технологических свойствах НК и СКИ проявляется в том, что НК в сырых смесях имеет более высокие значения мо-

дуля, когезионной прочности и клейкости наряду с пониженной деструкцией в процессе механической обработки. Вулканизаты НК превосходят вулканизаты СКИ по уровню модулей упругости, прочности при высоких температурах, сопротивлению раздиру, износостойкости и выносливости в ряде режимов динамического нагружения.

Большой цикл работ убедительно показал, что различие в свойствах НК и СКИ в значительной степени определяется различиями в их микроструктуре (максимальное содержание 1,4-*цис*-звеньев в лучших образцах СКИ не превышает 96—98%). Дефекты микроструктуры цепей, в основном за счет содержания 3,4-звеньев, снижают скорость кристаллизации СКИ в сравнении с НК. Следствие этого — пониженная когезионная прочность СКИ и другие его недостатки.

Дефекты микроструктуры цепей СКИ — не единственная причина различий свойств НК и СКИ. Существенную роль играет присутствие в НК нерастворимых веществ (3—4%), представляющих собой главным образом денатурированные протеины.

Как показано в работах Поддубного и сотрудников, важная роль в формировании пластоэластических свойств СКИ-3 принадлежит содержанию и строению золь- и гель-фракции.

Влияние гель-фракции на процесс кристаллизации СКИ-3 исследовано Мареем и сотрудниками. Показано, что наличие физической или слабой химической сетки в каучуке способствует развитию ориентации цепей и соответственно увеличивает скорость кристаллизации эластомера. Вместе с тем, уменьшение подвижности цепей и нарушение регулярности структуры при сшивании замедляет кристаллизацию каучука. Взаимодействие этих двух процессов определяет результирующую скорость кристаллизации каучука.

Различие в скоростях кристаллизации НК и СКИ-3 предположительно связывается с большей плотностью физической сетки в НК, образующейся за счет взаимодействия полярных групп, содержащихся в его макромолекулах.

Роль функциональных групп (карбоксильных, сложноэфирных, альдегидных) в формировании свойств полиизопрена и, в первую очередь, в повышении когезионной прочности СКИ, показала в ряде работ, выполненных в последнее время. Наряду с работами по улучшению микроструктуры исследования в области модификации СКИ на стадии его синтеза являются важнейшим направлением работ в настоящее время и в ближайшие годы.

Некоторые данные, полученные в этих работах в самое последнее время, показывают, что введение в полимерные цепи функциональных групп в зависимости от состава этих групп может не только повысить когезионную прочность, но и придать им полифункциональное действие, в частности повысить стабильность каучука. Это открывает очень широкие возможности.

Большой цикл работ по повышению когезионной прочности СКИ включал исследования по модификации свойств СКИ на стадии переработки каучука. Этот путь за истекший период получил широкое развитие, как наиболее доступный. Он включает применение на стадии изготовления резиновых смесей структурирующих добавок, а также в некоторых случаях добавки жесткоцепных и кристаллизующихся полимеров, причем применение конкретного способа модификации в конечном счете определяется теми требованиями, которые предъявляются к свойствам резин в зависимости от их назначения. Показано, в частности, что введение в рецептуру резин химически активных веществ, главным образом нитрозопроизводных, а также комплексов уротропина с двуатомными фенолами, вызывая структурирование резиновых смесей на стадии изготовления, улучшает технологические и механические свойства резин, а также повышает прочность связи резины с кордом.

Упомянутый цикл работ, являющийся результатом научно-исследовательской деятельности ряда организаций (Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт шинной промышленности, Научно-исследовательский институт резиновой промышленности и др.), сыграл очень большую роль в улучшении свойств резин массового назначения и должен быть отмечен как большой вклад в развитие науки о резине из СК. В последние годы эти работы успешно реализуются в промышленности и сегодня нет резин, не содержащих в своем составе так называемых модификаторов. Тем не менее, модификация СКИ на стадии его переработки усложняет состав резиновых смесей и в некоторых случаях создает опасность преждевременной вулканизации. В этой связи работы по модификации СКИ на стадии его синтеза, путем введения в полимерную цепь определенного количества функциональных групп, остаются важнейшими.

Учитывая значение рассмотренных вопросов, следует отметить, что важнейшим организационным мероприятием, направленным на обеспечение успешного решения проблемы создания синтетического полиизопрена и резин на его основе, не уступающих по комплексу свойств натуральному каучуку, явилась подготовка и проведение Международного симпозиума «Структура, свойства и области применения изопренового каучука» в Москве 20—24 ноября 1972 г. В работе симпозиума приняли участие около 170 советских и зарубежных специалистов, представителей 14 стран мира, было заслушано 6 обзорных и 27 экспериментальных докладов. Итоги симпозиума показали, что, несмотря на ряд присущих СКИ по сравнению с НК недостатков, СКИ с высоким содержанием 1,4-*цис*-звеньев уже в настоящее время является достаточно полноценной заменой НК в техническом отношении при производстве наиболее массовых резиновых изделий.

Дальнейшее совершенствование свойств синтетического полиизопрена должно быть основано на мощном развитии научно-исследовательских работ в области синтетических полиизопренов с привлечением фундаментальных исследований по всему циклу производства каучука (мономер, полимер, переработка), по изучению связи между его структурой и свойствами, а также в области новых модифицированных продуктов на его основе. Для Советского Союза, резиновая промышленность которого в производстве изделий массового назначения базируется на СК, развитие этих работ особенно важно. Успешное решение поставленных проблем позволит советским ученым занять ведущее положение в этой важнейшей области полимерной науки.

Выше уже подчеркивалось, что характерной особенностью резин является их многокомпонентность. При этом следует иметь в виду, что речь идет не просто о большом количестве различных ингредиентов, вводимых в каучук. Массовое производство резиновых изделий все более базируется на применении комбинаций каучуков, обладающих новыми свойствами, которыми каждый компонент в отдельности не располагает. В связи с этим важное значение приобретают исследования совместимости полимеров.

Наиболее интересными в этой области представляются работы по созданию основ структурной коллоидно-физической теории смесей полимеров, выполненные на кафедре химии и физики полимеров Московского института тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова. Работами Кулезнева и сотрудников в последние годы показано, что взаимная растворимость полимеров, т. е. их термодинамическая совместимость, крайне мала и поэтому не может оказывать решающего влияния на формирование свойств смеси. Двухфазная структура смеси приводит к затруднению роста трещин при многократных деформациях, что обуславливает повышенную в десятки раз усталостную выносливость резин из смесей полимеров. Резины из смесей полимеров оказываются высокостабильными несмотря на их двухфазную структуру, что позволяет применять в рецептуре боль-

шие количества пластификаторов, не опасаясь расслоения системы. Повышенное сопротивление утомлению в смесях полимеров или эффект взаимного усиления полимеров обуславливает повышенное сопротивление истиранию смесей.

Таким образом, задача дальнейших исследований в области совместности полимеров определяется как установление конкретных взаимосвязей между свойствами и структурно-физическими параметрами коллоидной дисперсии полимера в полимере, такими, как размер частиц, их форма, концентрация и т. п., а не поиском, как это делалось раньше, особых «совместимых» полимеров, что искусственно ограничивало число возможных комбинаций полимеров с ценными свойствами.

Практическое использование композиций полимеров в резиновой промышленности постоянно расширяется. Совмещение СКИ-3 с СКД широко используется в рецептуре резин, обеспечивая улучшение усталостных и упруго-гистерезисных свойств вулканизатов, их морозостойкости и стойкости к термоокислительным воздействиям. Комбинация бутил-каучука и СКЭПТ обеспечивает высокие технические свойства ездовых камер. Широко применяются тройные комбинации каучука.

Учитывая сказанное, следует признать, что проблема совмещения полимеров для повышения комплекса свойств резин — одна из важнейших. Круг исследовательских работ по этой проблеме следует значительно расширить.

С целью определения оптимального состава полимерных систем по сочетанию текучести и проявлению высокоэластичности в лаборатории реологии полимеров Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР под руководством Г. В. Виноградова проведен большой цикл работ по исследованию зависимости вязкоупругих свойств эластомеров линейной структуры от их МВР в блоке и концентрированных растворах. Разработан комплекс методов исследования вязкоупругих свойств неспшитых эластомеров и резиновых смесей в широком диапазоне скоростей деформаций, частот циклического деформирования и температур. Найдена связь между режимами течения и деформирования с малыми амплитудами циклического деформирования. Установлено, что трудности, возникающие при переработке эластомеров на технологическом оборудовании, связаны с переходом каучука при высоких скоростях деформаций в вынужденное высокоэластическое состояние, в котором они не способны к регулярному течению.

Технически ценные свойства резины, как известно, приобретают после создания в них трехмерной сетчатой структуры. Поэтому исследование связи структуры сеток и свойства вулканизатов, а также путей получения оптимальных сетчатых структур является одним из центральных вопросов в науке о резине.

Начатые в свое время Б. А. Догадкиным и Б. К. Карминым исследования структуры вулканизационных сеток получили в последние годы дальнейшее развитие и основываются на применении сложного комплекса физических, физико-химических и химических методов анализа. Даже в отсутствие активных наполнителей состав и строение вулканизатов являются весьма сложными и трудными для анализа. Однако к настоящему времени с применением современных методов анализа возможно количественное и полуквантитативное определение ряда структурных характеристик пенаполненных вулканизатов:

- 1) типа поперечных связей в узлах сетки (углерод-углеродных, серных различной степени сульфидности, солевых и других связей),
- 2) концентрации поперечных связей и степени деструкции молекулярных цепей сетки,
- 3) степени изомерных превращений молекулярных цепей, циклообразования и модификации (присоединение продуктов превращения ускорителей вулканизации и других групп).

Разрабатываются подходы для количественного определения других важных структурных характеристик вулканизатов: образования больших циклов и неравномерного распределения поперечных связей в объеме вулканизата.

Теоретической базой для исследований структуры резин являются теория высокоэластичности резин и статистическая теория строения сеток. Эти теории дают возможность путем измерения сравнительно простых свойств резин — равновесного напряжения или набухания и содержания золь-фракции — количественно характеризовать наиболее важные параметры сетки, концентрацию поперечных связей и степень деструкции молекулярных цепей.

Определение указанных параметров возможно при условии, что обе теории применимы для анализа структуры реальных вулканизатов. Как показала взаимная проверка статистической теории строения сеток и теории высокой эластичности из независимых данных, обе теории дают почти количественное совпадение по концентрации поперечных связей в широкой области изменения густот сетки.

Развитый метод определения структурных параметров сеток, получивший название метода золь-гель-анализа, широко применяется при исследовании связи структуры резин с их механическими свойствами. В частности, было показано, что прочность резин, молекулярные цепи которых не деструктурированы и не содержат свободных концов, может достигать величин порядка $600\text{--}700\text{ кгс/см}^2$ против $350\text{--}400\text{ кгс/см}^2$, достигаемых для лучших современных резин из натурального и синтетического изопреновых каучуков. Полученные результаты указывают на то, что одним из эффективных путей улучшения прочностных свойств резин является осуществление процесса вулканизации с минимальной деструкцией цепей и сшиванием свободных концов молекул в сетку. Необходимо также стремиться к снижению или полному подавлению процессов циклизации, модификации и изомеризации цепей, приводящих к ухудшению механических свойств резин.

Большое внимание уделялось в последнее время вопросам микрогетерогенности вулканизационных структур. Так, в работах Тарасовой, Донцова и др. показано влияние на неравновесные свойства вулканизатов степени межмолекулярного взаимодействия между поперечными связями, а также между входящими в узлы молекулярными цепями, модифицированными внутримолекулярно присоединенными вулканизирующими агентами и фрагментами ускорителей.

Интересные исследования по влиянию степени микронеоднородности на прочностные свойства вулканизатов проведены Черной и сотрудниками на примере вулканизации пленок, полученных из дисперсий и растворов полиизопрена. Установлено, что при вулканизации латексных пленок сохраняется глобулярная структура, а сами акты сшивания протекают в межглобулярном пространстве. Полученный вулканизат имеет микрогетерогенную структуру, которая характеризуется наличием густой вулканизационной сетки, проходящей по поверхности глобул, и слабо сшитого полимера внутри них. Образование подобной вулканизационной структуры обеспечивает латексным пленкам прочность, на 100 кгс/см^2 превосходящую прочность пленок однородной структуры, полученных из растворов полиизопрена. Одновременно было установлено, что прочность пленок такой микрогетерогенной структуры не зависит от типа поперечных связей (углерод-углеродные, моносульфидные, полисульфидные).

Приведенные выше, а также опубликованные в работах Лала, Тобольского, Геймана данные заставляют нас критически подойти к получившей широкое распространение концепции о зависимости прочности вулканизатов от типа поперечных связей. Возможно, что высокая прочность серных вулканизатов по сравнению с радиационными и перекисными определяется не присутствием лабильных полисульфидных связей, а более оп-

тимальным распределением поперечных связей в серных вулканизатах.

В принципе приближение структуры сеток к идеальной может быть достигнуто синтезом резин из олигомеров с активными концами цепей. Наряду с этим прямой синтез резин из олигомеров можно вести с применением принципиально новой прогрессивной технологии, обеспечивающей резкое снижение трудоемкости резинового производства и допускающей высокую степень автоматизации технологических процессов. Два указанных фактора легли в основу широкого развития работ в последние годы по созданию научных основ процесса жидкого формования резин из олигомеров.

Разработаны условия синтеза, позволяющие получать ненаполненные резины из олигодиендиолов, близкие по комплексу свойств к резинам на основе высокомолекулярных каучуков и превосходящие их по устойчивости к термической и термоокислительной деструкции. Изучены свойства резин, в том числе сажезаполненных, полученных путем безрастворного структурирования олигодиендиолов радикальной полимеризации с применением различных отверждающих агентов, получены образцы резин с высокими прочностными и усталостными характеристиками.

Разработаны основы процесса жидкого формования модельных образцов шинных изделий, проводятся работы по изготовлению резинотканевых материалов, герметиков, специальных покрытий, адгезионных составов с использованием жидких каучуков, показана перспективность использования метода жидкого формования в резинообувной промышленности, в производстве резиновых изделий для медицины и широкого потребления.

Проблема синтеза резин из олигомеров с функциональными группами с применением литьевой технологии требует дальнейшего внимательного и глубокого исследования как в техническом, так и экономическом плане. Мы широко ведем работы в этом направлении, но рассматриваем их, особенно применительно к шинной промышленности, как поисковые исследования, перспективность которых еще нуждается в обосновании.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
-------------	---

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

К. А. Андрианов	
Некоторые современные проблемы полимерной науки	5
Е. Ф. Власкин	
Состояние и перспективы развития полимерной индустрии	16
П. А. Кирпичников	
Полимерная наука и промышленность в Татарской АССР	22

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

М. Б. Лачинов, В. П. Зубов	
Управление элементарными стадиями радикальной полимеризации	36
В. В. Коршак	
Поликонденсация как общий метод синтеза полимеров	48
А. А. Жданов	
Поликонденсация как метод синтеза полимеров с неорганическими главными цепями молекул	66
Б. Е. Иванов, Я. А. Левин	
Современное состояние химии фосфорорганических полимеров (ФОП)	72

ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Н. М. Эмануэль	
Кинетические аспекты исследования процессов старения и стабилизации полимеров	84
С. Р. Рафиков	
Термические превращения поликонденсационных полимеров (ПКП)	98

Х. У. Усманов	
Зависимость между полимераналогичными превращениями целлюлозы и ее надмолекулярной структурой	111
В. А. Воскресенский	
О некоторых проблемах в области модификации полимеров	127

ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Г. Л. Слонимский	
Проблемы современной физики полимеров	133
В. Н. Цветков	
Физика жесткоцепных полимерных молекул	139
Г. В. Виноградов	
Структура и реологические свойства полимеров	156
Ю. С. Липатов	
Структура и свойства граничных слоев полимеров	175
В. Е. Эскин	
Молекулярная упаковка, внутримолекулярная тепловая подвижность и связанные с ними свойства полимеров	183
А. И. Маклаков	
Исследование полимерных систем методом ядерного магнитного резонанса	192

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В. А. Попов, Л. И. Голубенкова, З. В. Михайлова, Е. Г. Махаринский, А. И. Куценко	
Композиционные материалы на олигомерной и полимерной основах	201
В. Е. Гуль	
Перспективы исследования структуры и прочности многокомпонентных систем на основе полимеров	209
В. Ф. Евстратов	
Основные результаты и дальнейшие направления научно-исследовательских работ в резиновой промышленности	220

УДК 678.541.64

Некоторые современные проблемы полимерной науки. Андрианов К. А. Сб. «Синтез и модификация полимеров». М., «Наука», 1976.

Рассматриваются основные направления, успехи и задачи химии высокомолекулярных соединений. Определяются важнейшие пути фундаментальных исследований в области синтеза и изучения свойств высокомолекулярных соединений.

Иллюстраций 5.

УДК 66.6787

Состояние и перспективы развития полимерной индустрии. Власкин Е. Ф. Сб. «Синтез и модификация полимеров». М., «Наука», 1976.

Даются перспективы развития отдельных отраслей полимерной технологии и выпуска важнейших видов полимерных материалов в текущем пятилетии и в перспективе до 1990 г. Отражаются разные вопросы структуры промышленности, развития прогрессивной технологии в производстве полиолефинов, виниловых полимеров, поликонденсационных продуктов.

УДК 66.541.6

Полимерная наука и промышленность в Татарской АССР. Кирпичников П. А. Сб. «Синтез и модификация полимеров». М., «Наука», 1976.

Рассматриваются основные направления исследований в области высокомолекулярных соединений, проводимых в Татарии: синтез олигомеров и полимеров — преимущественно фосфорсодержащих и полиолефинов, модификация и пластификация, стабилизация фосфорорганическими стабилизаторами, а также физико-химические исследования полимеров.

Таблиц 2. Иллюстраций 4.

УДК 541.64

Управление элементарными стадиями радикальной полимеризации. Лачинов М. Б., Зубов В. П. Сб. «Синтез и модификация полимеров». М., «Наука», 1976.

Рассматриваются особенности использования полимерных инициаторов, кинетические эффекты взаимодействия мономеров и радикалов с реакционной средой (комплексобразователями) и влияние состояния ионогенных групп в случае ионизирующихся мономеров с целью осуществления контроля над элементарными актами радикальной полимеризации.

Таблиц 11. Библ. 73 назв.

УДК 541.64

Поликонденсация как общий метод синтеза полимеров. Коршак Б. В. Сб. «Синтез и модификация полимеров». М., «Наука», 1976.

Обсуждаются успехи в развитии поликонденсации. Рассматривается развитие промышленности поликонденсационных полимеров. Приводится обзор новых видов реакций поликонденсационного типа и получаемых с их помощью новых полимеров. Сопоставляются равновесная и неравновесная поликонденсация; показываются их особенности и перспективы развития.

Таблиц 6. Иллюстраций 2. Библ. 61 назв.

УДК 541.64; 678.86

Поликонденсация как метод синтеза полимеров с неорганическими главными цепями молекул. Жданов А. А. Сб. «Синтез и модификация полимеров». М., «Наука», 1976.

Рассматриваются основные направления в области синтеза полимеров с неорганическими цепями молекул и исследования, посвященные взаимосвязи структуры и свойств этих полимеров.

Таблиц 1.

УДК 541.64; 678.85

Современное состояние химии фосфорорганических полимеров. Иванов Б. Е., Левин Я. А. Сб. «Синтез и модификация полимеров». М., «Наука», 1976.

Рассматриваются особенности получения фосфорорганических полимеров радикальной, ионной и ионно-координационной полимеризацией, поликонденсацией, а также обсуждаются проблемы увеличения их молекулярного веса.

Библ. 34 назв.

УДК 541.66

Кинетические аспекты исследования процессов старения и стабилизации полимеров. Эммануэль Н. М. Сб. «Синтез и модификация полимеров». М., «Наука», 1976.

Рассматриваются кинетические явления, закономерности и механизм основных процессов старения полимеров при действии различных физических и химических агентов. Обобщены результаты изучения радикальных и ионных реакций в твердых и расплавленных полимерах, а также в растворах полимеров в зависимости от способа иницирования, химической природы и физической структуры полимера, наличия и характера примесей и добавок, формулируются принципы создания новых эффективных стабилизаторов. Рассматривается вопрос об установлении надежных корреляций между старением полимеров в естественных и экспериментальных условиях.

Таблиц 3. Иллюстраций 12. Библ. 18 назв.

УДК 541.64; 66.095.27

Термические превращения поликонденсационных полимеров (ПКП). Рафиков С. Р. Сб. «Синтез и модификация полимеров». М., «Наука», 1976.

Методы поликонденсации являются весьма удобными для синтеза полимеров самой разнообразной структуры с желаемым набором свойств. В последнее десятилетие поликонденсация особенно широко применяется для синтеза термостойких и термоокислительных полимеров.

Рассматриваются результаты исследования комплексными методами термических и термоокислительных превращений ПКП. В результате критического анализа литературных данных показывается особенности сложных, взаимосвязанных параллельных и последовательных химических реакций, имеющих место в процессе термического и термоокислительного старения ПКП. Исходя из установленных механизмов рассматриваются эффективные пути повышения термостойкости ПКП.

Иллюстраций 10. Библи. 70 назв.

УДК 677.46; 541.64

Зависимость между полимераналогичными превращениями целлюлозы и ее надмолекулярной структурой. Усманов Х. У. Сб. «Синтез и модификация полимеров». М., «Наука», 1976.

Обсуждаются проблемы взаимосвязи между различными типами химической модификации целлюлозы (образование поперечных связей, этерификации, прививка и т. д.), надмолекулярной структурой и свойствами модифицированных материалов, а также роль полимераналогичных превращений в процессе формирования искусственных волокон.

Таблиц 2. Иллюстраций 10. Библи. 13 назв.

УДК 541.66

О некоторых проблемах в области модификации полимеров. Воскресенский В. А. Сб. «Синтез и модификация полимеров». М., «Наука», 1976.

Рассматриваются новые методы физико-химической и механо-химической модификации, позволяющие активно влиять на физическую и химическую структуры полимеров (эффект зародышеобразования, структурная ориентация, графитизация и др.). Обсуждается вопрос об эффективности комбинированных методов модификации. Приводятся данные об осмотическом и биологическом методах модификации некоторых природных полимеров.

Библи. 24 назв.

УДК 541.68

Проблемы современной физики полимеров. Слонимский Г. Л. Сб. «Синтез и модификация полимеров». М., «Наука», 1976.

В последние годы физические исследования полимеров получили всестороннее и плодотворное развитие. Современное состояние науки и техники выдвигает ряд важных физических проблем в области дальнейшего феноменологического и структурного, качественного и количественного физического исследования новых классов полимеров и обобщения накопленных данных.

УДК 541.68

Физика жесткоцепных полимерных молекул. Цветков В. Н. Сб. «Синтез и модификация полимеров». М., «Наука», 1976.

Показано, что гидродинамические свойства цепных молекул в растворах являются надежным критерием для суждения об их жесткости и внутренней упорядоченности их структуры. Общие теоретические положения иллюстрируются экспериментальными данными для ряда полимеров, молекулы которых имеют жесткоцепное строение.

Иллюстраций 10. Библи. 58 назв.

УДК 541.66

Структура и реологические свойства полимеров. Виноградов Г. В. Сб. «Синтез и модификация полимеров». М., «Наука», 1976.

Излагаются современные взгляды о влиянии МВ, МВР, микроструктуры, разветвленности и гибкости полимерных цепей на вязкоупругие свойства полимерных систем при температурах выше температур стеклования и плавления. Отмечается специфика изменения вязкоупругих свойств при переходе от полимеров в блоке к концентрированным растворам и при наложении полимерных систем.

Иллюстраций 17. Библи. 22 назв.

УДК 541.66

Структура и свойства граничных слоев полимеров. Липатов Ю. С. Сб. «Синтез и модификация полимеров». М., «Наука», 1976.

Рассматриваются структурные, морфологические и термодинамические характеристики поверхностных слоев полимеров на различных границах раздела в блочных полимерах. Показывается влияние границы раздела на релаксационные и конформационные свойства, приводящие к отличиям в структуре поверхностных слоев от структуры в объеме. Рассматривается влияние границы раздела на формирование структур в ходе синтеза.

Библи. 25 назв.

УДК 541.66

Молекулярная упаковка, внутримолекулярная тепловая подвижность и связанные с ними свойства полимеров. Эскин В. Е. Сб. «Синтез и модификация полимеров». М., «Наука», 1976.

На примере растворов полистирола, поли-(2,4-диметилстирола), полиизобутилена и полидиметилсилоксана обсуждается экспериментальный материал, относящийся к связи между плотностью молекулярной упаковки полимера (парциальный удельный объем в растворе) и различными термодинамическими характеристиками растворов. Установлена также тесная связь между плотностью упаковки полимера в растворе и числом молекул растворителя, сорбируемых звеном полимерной цепи — величиной, определяемой экспериментально. С плотностью молекулярной упаковки полимера связана также другая экспериментально определяемая величина — среднее число степеней свободы внутримолекулярного теплового движения на одно звено цепи. Для поли-(2,4-диметилстирола) указанные величины влияют на невозмущенные размеры клубков в растворе. Таким образом, перечисленные молекулярные характеристики составляют комплекс взаимосвязанных величин, определяющих свойства макромолекул в растворах.

Иллюстраций 13. Библ. 18 назв.

УДК 541.66

Исследование полимерных систем] методом ядерного магнитного резонанса. Маклаков А. И. Сб. «Синтез и модификация полимеров». М., «Наука», 1976.

Обсуждаются важнейшие результаты исследований полимерных систем, проведенных различными методами ЯМР в период после XVII конференции по высокомолекулярным соединениям. Рассматривается структура и конформация макромолекул в растворе и молекулярная релаксация в изолированных макромолекулах, характер молекулярных движений в растворах, пластифицированных и блочных полимерах, упаковка макромолекул в блочном состоянии. Приводятся данные по изучению процессов синтеза полимеров, растяжения, кристаллизации и т. п. Новые тенденции использования ЯМР (особенно многоимпульсных методик) для полимерных систем.

Библ. 75 назв.

УДК 678.5

Композиционные материалы на олигомерной и полимерной основах. Попов В. А., Голубенкова Л. И., Михайлова З. В., Махаринский Е. Г., Куденко А. И. Сб. «Синтез и модификация полимеров». М., «Наука», 1976.

Рассматриваются состояние и перспективы работ по созданию теплоустойких, химически стойких и прочных связующих для стеклопластиков, изменение свойств армированных материалов с использованием полимерных связующих и новых армирующих материалов. Обсуждаются вопросы улучшения свойств армированных гранулированных реактопластов и термопластов в связи с последними достижениями в технологии их изготовления, а также возможности создания пластификаторов с улучшенными свойствами в связи с расширением ассортимента пластификаторов и перспективы получения термостабильных материалов с новыми системами стабилизаторов.

Таблиц 1. Иллюстраций 8.

УДК 678.026 : 539.4

Перспективы исследования структуры и прочности многокомпонентных систем на основе полимеров. Голь В. Е. Сб. «Синтез и модификация полимеров». М., «Наука», 1976.

Рассматривается влияние неоднородности различного уровня (молекулярного, надмолекулярного, коллоидного) на характеристики прочности полимерных материалов в зависимости от условий их эксплуатации. Показано, что для увеличения прочности полимерного материала необходимо обеспечить в системе наличие двух типов связей: прочных, обеспечивающих сопротивление разрушению, и лабильных, способствующих сглаживанию пиков перенапряжений. Распределение этих связей должно быть осуществлено в соответствии с распределением максимальных напряжений в процессе эксплуатации. Показаны пути «направленного» или «тензорного» усиления наполненных полимерных материалов. Показаны также причины комбинационного упрочнения и влияние на этот эффект некоторых технологических и физико-химических факторов.

Иллюстраций 13. Библ. 27 назв.

УДК 678.7

Основные результаты и дальнейшие направления научно-исследовательских работ в резиновой промышленности. Евстратов В. Ф. Сб. «Синтез и модификация полимеров». М., «Наука», 1976.

Особенности резины как многокомпонентной системы среди других полимеров и полимерных систем. Особенности резиновой промышленности СССР как базирующейся в основном на синтетических каучуках. Основные итоги научных работ в этой области после XVII конференции по высокомолекулярным соединениям. Основные направления из развития в свете задач, поставленных перед отраслью по ее техническому прогрессу.

**СИНТЕЗ
И МОДИФИКАЦИЯ
ПОЛИМЕРОВ**

*Утверждено к печати
Научным советом
по высокомолекулярным соединениям,
Ордена Ленина
Институтом элементоорганических соединений
Академии наук СССР*

Редактор *А. Ю. Алыбина*
Редакторы издательства
И. П. Соловьева, М. Л. Франк

Художник
Л. А. Грибов
Художественный редактор
Н. Н. Власик

Технический редактор
Т. В. Полякова
Корректор *Г. И. Сурова*

Сдано в набор 2/IV 1976 г. Подписано к печати 13.IX-1976 г.
Формат 70×108¹/₁₆. Бумага типографская № 2
Усл. печ. л. 20,3. Уч.-изд. л. 20,1
Тираж 2150. Т-16628. Тип. зак. 500
Цена 1 р. 44 к.

Издательство «Наука»
103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., д. 21
2-я типография издательства «Наука»,
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10