

А. А. ТАГЕР

ФИЗИКО-ХИМИЯ
ПОЛИМЕРОВ

А. А. ТАГЕР

ФИЗИКО - ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ

Допущено Министерством высшего и
среднего специального образования СССР
в качестве учебного пособия для студентов
химических и химико-технологических спе-
циальностей высших учебных заведений



ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ“ МОСКВА 1968

А. А. Тагер. Физико-химия полимеров

В книге изложены основы физико-химии полимеров: учение о фазовых состояниях, теория растворов полимеров, рассмотрены их механические и электрические свойства, вопросы пластификации полимеров. Отдельные разделы посвящены газопроницаемости полимеров, полимерным сорбентам и ионитам.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для студентов химических факультетов университетов и химико-технологических вузов. Она может быть полезна научным и инженерно-техническим работникам различных отраслей промышленности, связанных с производством и переработкой полимерных материалов, — синтетических каучуков, пластических масс, химических волокон и др.

В книге приводятся 240 рисунков, 35 таблиц и 430 библиографических ссылок.

2-5-3
181-68

316296



Анна Александровна Тагер

ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Издательство „Химия“. М., 1968 г.

536 с.

Редактор А. А. Роговская

Художник А. Л. Михайлов

Технический редактор З. И. Яковлева

Корректоры Н. С. Онищенко, Л. Е. Хохлова

Т 13801 Подписано к печати 5/IX 1968 г. Формат бумаги 60×90¹/₁₆ Уч. изд. л. 33,85+0,36 вкл.
Печ. л. 33,5+0,5 (вкл.) Тираж 21 000 экз. Цена 1 р. 42 к. Тип. бум. № 2 Тем. план 1968 г. № 181,
Заказ 1273.

Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР, Измайловский проспект, 29.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к первому изданию	10
Предисловие ко второму изданию	12

Глава I

Химическое строение мономеров и полимеров	13
Основные понятия и номенклатура полимеров	13
Особенности строения полимеров	16
Регулярные и нерегулярные полимеры	17
Неоднородность полимеров по химическому составу	21
Неоднородность полимеров по молекулярному весу. Подмолекулярность	21
Полярные и неполярные полимеры	22
Классификация полимеров	23
Органические и элементоорганические полимеры	25
Неорганические полимеры	33
Некоторые природные высокомолекулярные вещества, применяемые в промышленности	36
Литература	37

Глава II

Синтез полимеров	34
Полимеризация	38
Цепная полимеризация	38
Ступенчатая полимеризация	44
Влияние различных факторов на скорость полимеризации	45
Способы проведения полимеризации	46
Поликонденсация	48
Основные закономерности реакции поликонденсации	51
Синтез привитых и блоксополимеров	52
Синтез полимеров с неорганическими главными цепями	53
Литература	54

Глава III

Химические превращения полимеров	56
Реакции деструкции	56
Действие на полимеры высоких температур	57
Механические превращения полимеров	63
Действие на полимеры света и ионизирующих излучений	64
Химическая деструкция	64
Реакции сшивания	67
Вулканизация каучуков	68
Отверждение пластических масс	72
Реакции функциональных групп	72

Реакции внутримолекулярных перегруппировок	74
Стабилизация полимеров	74
Литература	75
Глава IV	
Гибкость цепи полимера	77
Внутреннее вращение в молекулах Потенциальный барьер вращения	77
Конфигурация и конформация молекул	81
Факторы, определяющие гибкость цепи полимера	89
Конфигурация и конформация макромолекул	93
Практическое значение представлений о гибкости цепи	96
Литература	97
Глава V	
Методы исследования структуры полимеров	99
Методы рентгеновского анализа	99
Дифракция рентгеновских лучей в кристаллах	99
Рентгенография жидкостей и твердых аморфных веществ	104
Электронография	105
Рентгеноструктурный анализ полимеров	106
Изучение структуры кристаллических областей	107
Дифракция под малыми углами	116
Электронно-микроскопические методы	117
Двойное лучепределение	121
Определение плотности полимеров	123
Литература	123
Глава VI	
Фазовые состояния и структура полимеров	125
Общие представления о фазовых состояниях и фазовых переходах полимеров	125
Агрегатные и фазовые состояния вещества	125
Фазовые переходы	127
Кристаллизация и стеклование	128
Особенности упорядоченного состояния полимеров	129
Способность полимеров к кристаллизации	132
Механизм и кинетика кристаллизации	134
Температура плавления полимеров	134
Теплота и энтропия плавления	142
Надмолекулярные структуры в полимерах	143
Свободный объем и плотность упаковки полимеров	146
Практическое значение учения о фазовых и физических состояниях полимера	151
Литература	152
Глава VII	
Высокоэластическое состояние полимеров	153
Упругая деформация	154
Необратимая деформация течения	157
Упруго-вязкие и вязко-упругие тела	159
Высокоэластическая деформация	162
Эластичность идеального каучука	162
Эластичность реального каучука	165

Релаксационные процессы	166
Релаксационный характер высокоэластичности	168
Эквивалентность времени и температуры	173
Принцип температурно-временной суперпозиции. Метод приведения Ферри	176
Понятие полимерных материалов	178
Связь высокоэластической деформации со строением полимеров	179
Практическое значение релаксационных процессов	181
Литература	

Глава VIII

Переход полимеров из высокоэластического в стеклообразное и вязкотекучее состояние	182
Методы определения температуры стеклования полимеров	182
Измерение удельного объема (дилатометрический метод)	185
Измерение теплоемкости	187
Измерение модуля упругости	187
Измерение величины деформации	189
Структурное и механическое стеклование	189
Релаксационный характер процесса стеклования	191
Механизм процесса стеклования	193
Химическое строение полимеров и температура стеклования	196
Влияние молекулярного веса полимера на температуру стеклования	197
Термомеханический метод исследования полимеров	197
Термомеханическая кривая аморфных линейных полимеров	198
Влияние молекулярного веса полимера на температуру текучести	200
Влияние полимолекулярности и полярности полимеров на температуру текучести	200
Термомеханическая кривая кристаллических полимеров	202
Термомеханическая кривая сетчатых полимеров	203
Оценка кинетической гибкости цепи по термомеханическим кривым	204
Практическое значение термомеханического метода	206
Литература	

Глава IX

Деформационные свойства и механическая прочность полимеров	208
Деформационные свойства полимеров	209
Деформационные свойства стеклообразных полимеров	217
Кристаллические полимеры	221
Механическая прочность и долговечность полимеров	227
Механизм разрушения полимеров. Флюктуационная теория прочности	230
Механическая прочность и структура полимеров	230
Влияние ориентации на механические свойства полимеров	234
Влияние размеров и формы надмолекулярных структур на прочность полимеров	235
Влияние наполнителей на механические свойства полимеров	237
Влияние частоты сетки на прочность полимеров	239
Литература	

Глава X

Механические (реологические) свойства полимеров в вязкотекучем состоянии	241
Параметры, характеризующие режимы течения полимеров	241
Простейшие случаи деформирования полимеров. Развитие установившегося течения	243

Вязкость	247
Зависимость вязкости от скоростей и напряжений сдвига	248
Наибольшая ньютоновская вязкость полимерных систем	251
Эффективная вязкость	256
Температурно-инвариантная характеристика вязкости	259
Нормальные напряжения и высокоэластичность полимерных систем	260
Динамические свойства и релаксационный спектр	262
Растяжение	265
Всестороннее сжатие	267
Литература	269

Глава XI.

Электрические свойства полимеров	270
Электрические свойства диэлектриков	270
Электрические свойства полимеров	275
Время релаксации и его температурная зависимость	278
Влияние химического строения полимера на диэлектрические потери	279
Диэлектрические потери сополимеров	283
Влияние стереорегулярности на диэлектрические потери	284
Влияние кристаллизации на диэлектрические потери полимеров	286
Прочие факторы, влияющие на диэлектрические потери полимеров	286
Диэлектрическая поляризация и дипольные моменты полимеров	287
Литература	294

Глава XII.

Электрические и магнитные свойства органических полупроводников — полимеров с системой сопряженных связей	296
Электрические свойства твердых тел	296
Магнитные свойства твердых тел	300
Метод электронного парамагнитного резонанса	301
Органические полупроводники	303
Особенности поведения органических полупроводников	303
Полимеры с системой сопряженных связей	306
Механизм электропроводности	310
Природа сигнала ЭПР	311
Литература	313

Глава XIII.

Истинные растворы полимеров	314
Признаки истинного раствора	314
Растворение и набухание полимеров	316
Степень набухания и кинетика набухания	319
Растворы полимерных электролитов	320
Факторы, определяющие растворение и набухание полимеров	321
Применение правила фаз к растворам полимеров	325
Трехкомпонентные системы	329
Кинетические свойства растворов полимеров	331
Фракционирование полимеров	333
Взаимодействия в растворах полимеров	336
Сольватация в растворах полимеров	338

Ассоциация и процессы структурообразования в растворах полимеров	338
Устойчивость полимерных материалов к растворителям	342
Литература	343

Глава XIV.

Термодинамика растворов полимеров	345
Парциальные мольные (удельные) величины. Методы определения парциальных величин	345
Идеальные и неидеальные растворы	350
Давление пара над растворами полимеров	352
Осмотическое давление растворов полимеров	354
Давление набухания	357
Термодинамический критерий растворимости полимеров. «Качество» растворителя	358
Интегральные теплоты растворения и разбавления полимеров	359
Дифференциальные теплоты растворения и разбавления полимеров	363
Энтропия смешения	365
Термодинамика растворения и строение полимеров	366
Термодинамика растворения высокоэластических полимеров	366
Термодинамика растворения стеклообразных полимеров	368
Влияние молекулярного веса полимера на термодинамические параметры растворения	369
Термодинамика растворения сополимеров	370
Термодинамика растворения кристаллических и высокоориентированных аморфных полимеров	371
Изменение объема при растворении полимеров	372
Оценка гибкости цепи и плотности упаковки полимеров	374
Влияние температуры на растворимость полимеров	375
Литература	372

Глава XV.

Теория растворов полимеров	379
Основы положений теории раствора	379
Растворы полимеров. Теория Флори — Хаггинса	382
Энтропия смешения при получении атермического раствора	382
Изменение изобарно-изотермического потенциала при растворении полимеров	386
Фазовое равновесие в растворах полимеров	389
Теория разбавленных растворов полимеров	391
Статистическая теория набухания сетчатых полимеров	395
Достоинства и недостатки современной теории растворов полимеров	397
Теория Пригожина	399
Чистые жидкости с цепными молекулами	400
Принцип, или закон, соответствующих состояний	402
Термодинамика смесей жидкостей с цепными молекулами	404
Литература	406

Глава XVI.

Механические свойства растворов и студней полимеров	407
Разбавленные растворы полимеров	408
Абсолютная, относительная, приведенная и характеристическая вязкость	408

Ньютоновское и неньютоновское течение разбавленных растворов полимеров	✓ 411 ✓
Механизм течения разбавленных растворов полимеров	412 ✓
Влияние молекулярного веса полимера и формы молекул на вязкость разбавленных растворов	414 ✓
Влияние природы растворителя на вязкость разбавленных растворов	416
Концентрированные растворы полимеров	416
Наибольшая ньютоновская вязкость	417
Неньютоновское течение концентрированных растворов полимеров	423
Студни полимеров	426
Исследование механических свойств студней	428
Влияние электролитов на механические свойства студней	431
Литература	433

Глава XVII.

Пластификация	435
Влияние пластификаторов на температуру стеклования и текучесть полимеров	435
Влияние пластификаторов на механические свойства полимеров	439
Влияние пластификаторов на диэлектрические свойства полимеров	441
Совместимость пластификаторов с полимерами	443
Механизм пластификации	445
Теории пластификации	447
Влияние химического строения молекул пластификатора, их размера и формы на пластифицирующее действие	451
Пластификация полимера полимером	455
Физико-механические свойства смесей, приготовленных на основе разных полимеров	455
Определение совместимости полимеров в растворах	458
Факторы, определяющие совместимость полимеров	459
Литература	461

Глава XVIII.

Методы определения размеров и формы молекул в растворах	462 ✓
Методы определения молекулярных весов	462 ✓
Осмометрический метод	462 ✓
Метод вискозиметрии	465 ✓
Метод диффузии	467 ✓
Метод ультрацентрифугирования	470 ✓
Метод светорассеяния	473 ✓
Определение молекулярно-вещного распределения полимеров	478 ✓
Кривые распределения	478
Определение формы молекул полимеров в разбавленных растворах методом двойного лучепреломления	481
Двойное лучепреломление в потоке	481
Двойное лучепреломление в растворах полимеров	484
Литература	486

Глава XIX.

Проницаемость полимеров	487
Газопроницаемость полимеров	487
Методы определения проницаемости	489

Проницаемость и природа полимера	490
Влияние природы газа на проницаемость полимеров	492
Влияние различных факторов на газопроницаемость полимеров	493
Сорбция паров полимерами	494
Сорбция полимерами инертных паров	494
Сорбция полимерами инертных паров	498
Расчет удельной поверхности сорбента	501
Расчет суммарного объема пор сорбента	502
Литература	504
Глава XX.	
Ионообменные высокомолекулярные соединения	506
Минеральные сорбенты	506
Сорбенты органического происхождения. Ионообменные смолы	507
Пористость стандартных ионообменных смол	510
Макропористые ионообменные смолы	513
Термодинамика ионного обмена	518
Применение ионообменных смол	520
Литература	520
Предметный указатель	522

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

В основу данной книги положен курс лекций, читаемый автором на протяжении ряда лет на химическом факультете Уральского государственного университета им. А. М. Горького.

Автор старался изложить в своей книге основы физико-химии полимеров так, чтобы после их усвоения читатель мог самостоятельно работать с оригинальной периодической литературой, посвященной этой области науки о полимерах. Наибольшее внимание в книге уделено тем разделам физико-химии полимеров, которые особенно важны для создания научных основ переработки полимерных материалов.

Технологию полимерных материалов можно условно разделить на три этапа. Первый этап — синтез самих полимерных веществ. Второй этап — получение полимерного материала, так как полимеры в чистом виде почти не применяются, и при изготовлении материалов на их основе необходимо добавлять различные вспомогательные вещества (стабилизаторы, пластификаторы и т. д.). Третий этап—придание полимерному материалу определенной формы — превращение его в пленки, волокна, изделия.

Формование изделий, т. е. переработка полимеров, до настоящего времени проводилось довольно примитивно. В действительности же технология переработки полимеров—это сложная область, требующая знания физико-химических основ процесса, понимания характера взаимодействия полимеров с вспомогательными веществами, умения придать этому полимерному материалу определенную структуру.

Получение полимеров определенной структуры является одной из главных задач современной химии и физики полимеров. Структурой полимера определяются наиболее выгодные эксплуатационные свойства изделий. Поэтому в процессах формования (калан-дрование, экструзия_ прессование, литье и др.) помимо формы, материалу должна придаваться и определенная структура.

Первые три главы книги являются вводными; они содержат основные понятия химии полимеров.

В главах IV, V и VI рассмотрены вопросы, связанные с гибкостью полимерных цепей, фазовыми состояниями полимеров, особенностями упорядоченности макромолекул, а также изложены методы исследования структуры полимеров. В главах VII, VIII, IX, X освещены механические и реологические свойства полимеров,

находящихся в эластическом твердом и вязко-текучем состояниях. В главах XI и XII изложена современные представления об электрических и магнитных свойствах полимеров.

Большое место в книге занимает рассмотрение теории растворов полимеров. Это вызвано, во-первых, тем, что волокна и пленки часто формируются из концентрированных растворов, в которых возникают структуры, определяющие свойства изделия. Во-вторых, процессы растворения и набухания лежат в основе взаимодействия полимеров с различными веществами (жидкостями и парами). Знание теории разбавленных растворов очень важно для понимания методов определения молекулярного веса и формы молекул полимера. Значительное внимание, уделенное растворам полимеров, объясняется также и тем, что автор книги сам работает в этой области.

Автор стремился показать в книге специфику высокомолекулярных веществ, обусловленную большим размером молекул, а также подчеркнуть связь между полимерами и низкомолекулярными веществами, т. е. место полимеров среди всех остальных материалов. Поэтому все главы начинаются с краткого изложения общих закономерностей того или иного явления, а затем рассматривается специфика полимеров.

Рентгенографические методы исследования (глава V) написаны Д. Я. Цванкиным; глава XI написана Т. И. Борисовой и Л. Л. Бурштейн и отредактирована Г. П. Михайловым; глава XII написана А. А. Слинкиным и А. А. Дуловым,

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность акад. В.-А. Каргину, профессорам А. А. Берлину, Г. В. Виноградову, А. И. Китайгородскому, Ю. С. Лазуркину, Г. П. Михайлову, А. Г. Пасынскому, И. Л. Поддубному, С. А. Рейтлингеру и М. И. Темкину, принявшим участие в обсуждении ряда глав Рукописи. Автор выражает также благодарность своим товарищам по работе М. В. Целипоткиной, В. Н. Древалю и А. И. Суворовой за помощь, оказанную при оформлении рукописи.

Автор отдает себе отчет в том, что книга не лишена недостатков, обусловленных разнородностью содержащегося в ней материала, и заранее признателен за критические замечания.

А. А. Тагер

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

С момента выхода первого издания прошло 5 лет. За это время в науке о полимерах были достигнуты значительные *успехи*. Это касается прежде всего *развития структурной механики* и реологии полимеров, теории растворов, методов электронно-микроскопического исследования растворов высокомолекулярных* веществ и т. д.

Поэтому возникла необходимость в переработке и дополнении предыдущего издания книги. Задача эта облегчалась тем, что за истекший период было опубликовано много работ, посвященных вопросам прочности полимеров, их упруго-вязким свойствам, структуре макромолекул в растворах и т. д., что позволило в некоторых разделах не излагать полностью материал, а сослаться на соответствующие руководства. Поэтому разные разделы книги переработаны в различной степени.

При подготовке второго издания автор учел замечания, сделанные при обсуждении книги, которое было организовано по инициативе секции физико-химии полимеров ВХО им. Д. И. Менделеева. В результате были сокращены главы, касающиеся растворов. За счет этого расширены главы, посвященные рассмотрению механических и реологических свойств полимерных материалов. Глава «Механические (реологические) свойства полимеров в вязкотекучем состоянии» заново написана проф. Г. В. Виноградовым.

При изложении материала автор старался, с одной стороны, дать ряд общих представлений, таких, как представления о свободном объеме, принципе соответственных состояний, методов приведения, термодинамическом подходе к явлениям и др. и, с другой стороны, показать специфические особенности полимеров, зависимость их свойств от гибкости цепи, плотности упаковки, физического и фазового состояния, формы и размера надмолекулярных структур.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокою благодарность проф. В. А. Кабанову, А. Я. Малкину, В. М. Андреевой и М. В. Цилипоткиной за помощь, оказанную при подготовке второго издания.

Все критические замечания по содержанию нового издания книги будут внимательно рассмотрены.

А. А. Тагер

ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ПОЛИМЕРОВ

Полимерами называются соединения, молекулы которых состоят из большого числа атомных группировок, соединенных химическими связями в длинные цепи. В зависимости от состава различают органические, неорганические и элементоорганические полимеры. Наиболее полно изучены органические соединения этого класса и поэтому именно на их примере целесообразно рассмотреть основные закономерности строения полимеров.

Простейшим органическим полимером является полиэтилен — продукт полимеризации этилена. Этилен — ненасыщенный углеводород, легко вступающий в реакции присоединения. Две молекулы этилена, соединяясь, образуют молекулу бутилена:



Исходное вещество — этилен — называется *мономером*, образующийся *бутилен* — *димером*. Присоединении трех молекул этилена образуется *тример*, четырех — *тетрамер* и т. д. Если соединяются *n* молекул мономера, образуется *полимер* (от слова «лоли» — много):



Множественно повторяющиеся группировки, которые являются остатками мономеров, называются *звеньями*, или *мономерными звеньями*;^ большая молекула, составленная из звеньев, называется *макромолекулой* или *полимерной цепью*.

Число звеньев в цепи называется *степенью полимеризации* и обозначается буквами *n* или *P*. Произведение степени полимеризации *n* на молекулярный вес звена $M_{\text{зв}}$ равно молекулярному весу полимера:

$$M_{\text{пол}} = nM_{\text{зв}} \quad (1)$$

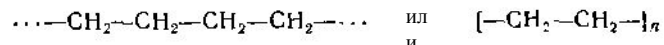
Величина степени полимеризации может варьировать в широких пределах: от *n*, равного нескольким единицам, до *n*, равного 5000—10 000 и даже больше. Полимеры с высокой степенью полимеризации называются *высокополимерами*, полимеры с низкой степенью полимеризации — *олигомерами*. Высокополимеры имеют очень большие значения молекулярных весов, порядка 10^4 — 10^6 .

Поэтому высокополимерные вещества являются и высокомолекулярными.

Однако не каждое высокомолекулярное вещество имеет полимерное строение. Принципиально возможно существование веществ с очень большим молекулярным весом, в молекулах которых не наблюдается чередования одинаковых группировок атомов. Эти высокомолекулярные вещества, строго говоря, нельзя называть по-лимерами. Примером таких веществ являются некоторые белки.

Наибольшее значение имеют полимерные соединения с высокой степенью полимеризации — *высокополимеры*. Эти соединения обладают специфическими свойствами, рассмотрению которых посвящена настоящая книга.

При большом молекулярном весе полимера концевые группы цепи можно не принимать во внимание и записывать химические формулы молекул полимеров без них* ограничиваясь несколькими звеньями или даже одним звеном. Так, формулу продукта полимеризации этилена можно записать следующим образом¹.



Название полимера обычно складывается из названия мономера и приставки «поли». Например, продукт полимеризации этилена называется полиэтиленом⁴, стирола — полистиролом, метил* метакрилата — полиметилметакрилатом и т. д.

Макромолекула может быть построена из одинаковых по химическому строению мономеров или из мономеров разного строения. Полимеры, построенные из одинаковых мономеров, называются *гомополимерами*. Полимерные соединения, цепи которых содержат несколько типов мономерных звеньев, называются *сополимерами* или *смешанными* полимерами.

Остатки мономеров могут соединяться в макромолекуле друг с другом с образованием полимеров линейного, разветвленного или сетчатого (пространственного) строения.

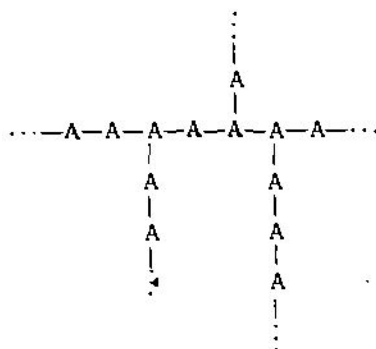
Линейными полимерами называются полимеры, макромолекулы которых представляют собой длинные цепи с очень высокой степенью асимметрии. Если в общем виде остаток мономера обозначить буквой А, то формулу линейного полимера можно схематически записать следующим образом:



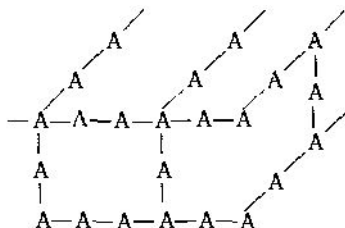
Разветвленный полимер представляет собой длинную цепь (называемую обычно *главной*, или *основной*) с боковыми ответвле-

* Полиэтилен иногда называют полиэтиленом, так как повторяющимся звеном является метиленовая группа $-\text{CH}_2-$,

ниями (боковые цепи), причем число этих ответвлений и их длина могут варьировать в очень широких пределах:



Сетчатыми, или пространственными, называются полимеры, построенные из длинных цепей, соединенных друг с другом в трехмерную сетку поперечными химическими связями:



Сополимеры также могут быть линейными, разветвленными и сетчатым и.

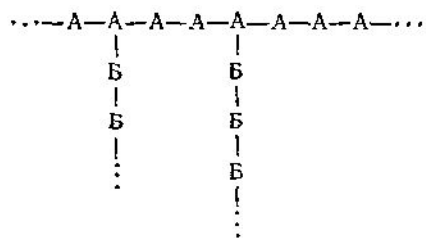
Иногда пространственные полимеры неправильно называют «трехмерными молекулами». Между тем общеизвестно, что молекула — это наименьшая частица «вещества, обладающая его основными химическими свойствами и способная к самостоятельному существованию. Молекула состоит из одинаковых или различных атомов, соединенных в одно целое химическими связями, и всегда имеет определенный размер. Для линейных и разветвленных полимеров понятие «молекула» сохраняется, но относится к частице очень большого размера, который тем не менее может быть измерен. В пространственном полимере все? «■молекулы» химически связаны друг с другом ((не способны к самостоятельному существованию. Если употреблять термин «трехмерная молекула», то логически «молекулой» следовало бы называть кусок пространственного полимера любых размеров, что неверно. Следовательно, при наличии пространственных ееюк понятие «молекула» теряет физический смысл. Сетка— $\rightarrow$ Т $\rightarrow$ о беспорядочное химическое соединение в пространстве большого числа атомов.

В молекулах сополимеров остатку, мономеров могут располагаться в цепи беспорядочно, по закону случая, или регулярно. Первые сополимеры называются *статистическими (нерегулярными)*, вторые *регулярными*. ' ~ ~

Линейные смешанные полимеры, в которых звенья каждого типа образуют достаточно длинные непрерывные последовательности (блоки), называются *блоксополимерами*:

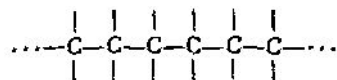


Разветвленные сополимеры, главная цепь которых состоит из одних мономеров, а боковые ответвления из других мономеров, называются *привитыми сополимерами*:

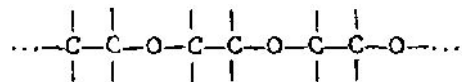


По строению главной цепи все полимеры делятся на *гомоцепные* и *гетероцепные*.

Гомоцепными называются полимеры, главные цепи которых построены из одинаковых атомов, например из атомов углерода, серы, фосфора и т. д. Если главная цепь макромолекулы построена только из атомов углерода, такие полимерные соединения называются *карбоцепными*:



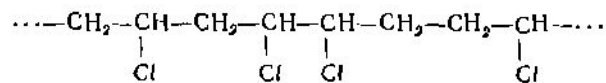
Гетероцепными называются полимеры, главная цепь которых построена из различных атомов, например.



ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

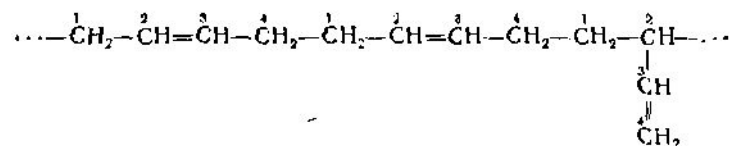
Главная особенность строения полимерного соединения — это наличие цепных молекул, в которых последовательно связано большое число атомов. Для такого соединения характерны два типа связей — химические и межмолекулярные, резко различающиеся по энергии и длине. В самой цепи атомы соединяются между собой прочными химическими связями длиной порядка 1—1,5 Å. Между цепями действуют значительно более слабые межмолекулярные силы на расстояниях порядка 3—4 Å (глава IV),

регулярность *цепи*. Такая нерегулярность цепи встречается, например, у поливинилхлорида



полистирола и др.

Нерегулярность цепи, связанная с разным способом присоединения мономеров друг к другу (положения 1, 4 и 1,2), наблюдается также у полиенов:



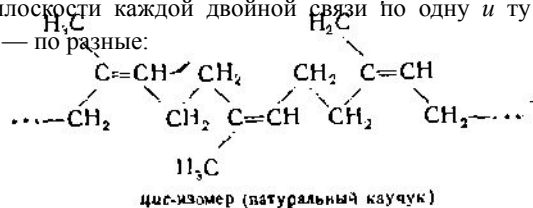
Во-вторых, нерегулярность цепи может обуславливаться разной степенью разветвленности, так как места присоединения боковой цепи, число ответвлений и их длина могут быть различными. Разветвленные пол»меры построены очень нерегулярно.

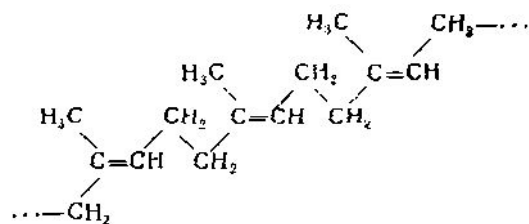
В-третьих, нерегулярность цепи может быть следствием беспорядочного чередования мономеров различного химического строения. Этот вид нерегулярности в большинстве случаев наблюдается у сополимеров, так как при совместной полимеризации остатки мономеров могут соединяться хаотически.

Большое значение имеет стереорегулярность полимеров.

Стереорегулярными называются полимеры, у которые все звенья и все заместители расположены в пространстве в каком-либо определенном порядке. Если такой порядок в пространственном расположении отсутствует, то полимер стереонерегулярен. При неодинаковом пространственном расположении звеньев или заместителей возникает конфигурационная изомерия полимеров (стр. 81), к которой относятся *цис-транс*- и *Z*-, *D*-изомерия.

Цис-грамс-изомерия характерна для полимеров, содержащих в главной цепи двойные связи. В цис-изомерах цепи атомов углерода располагаются относительно плоскости каждой двойной связи по одну и ту же сторону, в транс-изомерах — по разные:

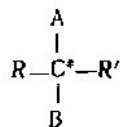




транс-изомер

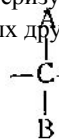
Оба соединения являются стереорегулярными. Полимер, в цепи которого остатки дисна соединены беспорядочно в *цис*- и *т'ранс*-положениях, стереонерегулярен

Вторым типом конфигурационной изомерии является *L*-, *D*-изомерия, обусловленная наличием асимметрического атома углерода в цепи полимера:



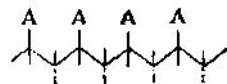
Асимметрия определяется неодинаковой длиной и возможными различиями в пространственной конфигурации обеих частей молекулярных цепей, связанных с каждым атомом углерода (R^*R'), при наличии двух разных заместителей А и В. Полимеры, у которых все соседние асимметрические углеродные атомы, по крайней мере на протяжении одной макромолекулярной цепи, обладают одинаковой пространственной конфигурацией, называются *изотак-тическими полимерами*. Полимеры, макромолекулы которых построены из звеньев с противоположной пространственной конфигурацией каждого следующего асимметрического углеродного атома в цепи, называются *синдиотактическими полимерами*.

Можно дать и другое определение изотактического и синдио-тактического полимеров. Изотактическим в широком смысле можно назвать строение, которое характеризуется периодическим повторением в главной цепи соседних или Отделенных друг от друга групп



причем $A \neq B$. Заместители А и В располага-

ются в пространстве так, что при перемещении вдоль цепи они накладываются один на другой при совмещении углеродных атомов скелета двух соседних звеньев цепи:



Для синдиотактического строения такое совмещение заместителей возможно не для соседних звеньев, а только для звеньев,

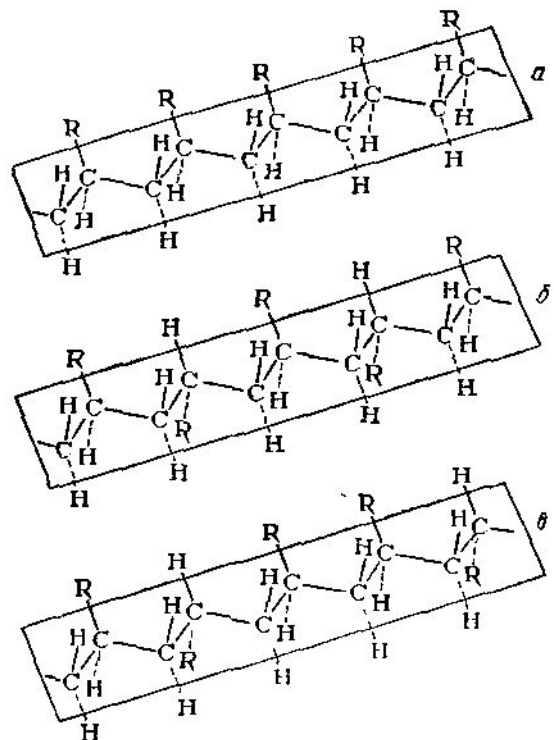


Рис. 1. Изотактические (а), синдиотактические (б) и атактические (в) полиолефины.

между которыми в цепи находится одно звено противоположной пространственной конфигурации;

Полимеры, у которых группы расположены в простран-

стве не регулярно, называются *атактическими*. На рис. 1 схемати-

чески изображены молекулы изотактических, синдиотактических и атактических полиолефинов.

Неоднородность полимеров по химическому составу

Неоднородность полимера по химическому составу заключается в том, что в одной и той же цепи содержатся звенья различного состава. Например, у промышленных образцов вторичных ацетатов целлюлозы* одни звенья могут быть проэтерифицированы полностью, в то время как в других звеньях имеются свободные гидроксильные группы. Химическая неоднородность наблюдается у всех промышленных образцов эфиров целлюлозы, поливинилового спирта и некоторых других полимеров. Химический состав таких полимеров принято характеризовать средним процентным содержанием имеющихся в них функциональных групп “(например, ацетильных) или содержанием азота и т. д. В триацетате целлюлозы содержание ацетильных групп, выра-

жаемое отношением $\frac{M_{\text{ОСОСН}_3}}{M_{\text{зв}}}$, равно 61,5%. В промышленности

применяют ацетаты целлюлозы, содержащие 54—56% групп ОСОСН_3 . При таком среднем составе число проацетилованных гидроксильных групп в разных звеньях может значительно различаться.

Теоретическое количество азота в тринитрате целлюлозы составляет 14%. На практике применяются нитраты целлюлозы, содержащие в среднем от Ю до 13,5% азота (отдельные звенья содержат разное число нитратных групп).

Неоднородность полимеров по молекулярному весу.

Полимолекулярность **

Как уже отмечалось, наиболее характерной чертой полимерных соединений является высокое значение молекулярного веса, т. е. очень большой размер молекул. Однако практически не существует таких полимеров, у которых все молекулы имели бы строго одинаковые размеры, или, другими словами, одинаковую степень полимеризации. Наряду с очень большими молекулами в полимере могут быть и небольшие (молекулярный вес порядка 1000), и молекулы промежуточных размеров. Следовательно, любой полимер в той или иной степени неоднороден по величине молекулярного веса или, как говорят, *полимолекулярен*. Поэтому в химии полимеров пользуется понятием *среднего молекулярного веса* (стр. 478),

* Вторичными называются ацетаты целлюлозы, полученные частичным омылением триацетата целлюлозы и содержащие меньшее, чем в триацетате, количество ацетильных групп.
** Иногда пользуются термином «полидисперсность».

Ряд полимерных соединений одинакового химического строения, отличающихся только по молекулярным весам, называется *поли-мергоммологическим* рядом.

Полярные и неполярные полимеры

Химическая связь может быть полярной и неполярной. Предельно полярной связью является ионная связь, т. е. связь, образованная разделенными зарядами, как, например, в молекуле Na^+Cl^- . Предельно неполярной связью является ковалентная связь, образованная одинаковыми атомами, например в молекулах H_2 ; O_2 ; Cl_2 . В первом случае электрон переводит от одного атома к другому, а во втором—электронное облако совершенно симметрично относительно ядер обоих атомов. Все остальные связи занимают промежуточное положение. Так, ковалентная связь, образованная различными атомами, например HCl или HF , полярна, так как вероятность пребывания электронов, образующих связь, в поле ядер разных атомов неодинакова, поскольку атомы имеют разное сродство к электрону. Атом хлора имеет большее сродство к электрону, чем атом водорода, поэтому средняя плотность электронного облака у атома хлора выше, чем у атома водорода. Вследствие этого молекула приобретает определенный электрический, или *дипольный момент* μ_0 , численно равный произведению электрического заряда q на расстояние между зарядами l :

$$\mu_0 = ql$$

Расстояние между зарядами равно приблизительно 10^{-10} м величина самих зарядов — около $(1.6 \cdot 10^{-19})$ эл.-ст. ед. Поэтому дипольные моменты молекул имеют величины порядка 10^{-30} эл.-ст. ед. $\cdot$ м (1 дебай). Значения дипольных моментов могут лежать в пределах от нуля до 10 дебай.

У симметрично построенных молекул (H_2 , Cl_2 , CH_4 , C_2H_6 и др.) дипольный момент равен нулю ($\mu_0 = 0$) - Все алифатические углеводороды построены симметрично, поэтому их дипольный момент равен нулю (*неполярные молекулы*). Молекула воды построена несимметрично, это дипольная (*полярная*) молекула. Ее дипольный момент равен $1.84 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед. $\cdot$ м.

В связях $\text{C}-\text{OH}$, $\text{C}-\text{COOH}$, $\text{C}-\text{NH}_2$, $\text{C}-\text{Cl}$, $\text{C}-\text{F}$ электронная плотность распределена несимметрично —это так называемые *полярные* Связи. При введении в молекулу таких полярных связей (если они взаимно не компенсируются) соединение приобретает дипольный момент.

Полимерные углеводороды неполярны. К их числу относятся: полиэтилен, полипропилен, полибутадиен, полиизопреи, полиизобу-тилен. К наиболее полярным полимерам относятся поливиниловый -спирт, целлюлоза, крахмал, содержащие большое число полярных

групп OH, нолиакрилонитрил, содержащий большое число сильнополярных групп CN, полиакриловые и полиметакриловые кислоты (группы COOH). Поливинилхлорид, содержащий связи C—Cl, ацетат целлюлозы и нитрат целлюлозы (группы OCOCH₃, ONO₂) по полярности занимают промежуточное положение. Еще менее полярны полимерные эфиры (например, полиакрилаты и полимет-акрилаты).

Однако наличие в молекуле полярных групп не всегда свидетельствует о полярности молекулы в целом. Если полярные связи в молекуле расположены симметрично, то их электрические поля компенсируются, и дипольный момент молекулы равен нулю. В молекуле четырех хлористого углерода связи C—Cl полярны, но эти связи расположены симметрично, поэтому $\mu = 0$. То же самое относится и к некоторым полимерам. Так, связь C—F полярна, но в молекуле политетрафторэтилена эти связи расположены симметрично, поэтому электрическое поле звена симметрично, и вся макромолекула неполярна, несмотря на большое количество связей C—F.

Таким образом, о полярности *полимера можно* судить по степени полярности групп, входящих в его состав, с учетом симметрии расположения этих групп в пространстве, а также частоты их размещения вдоль цепи.

КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Способность элемента образовывать полимерные соединения зависит от его положения в периодической системе Д. И. Менделеева.

Элементы первой группы, а также *одновалентные* элементы других групп (водород, галогены) вообще не способны образовывать полимеры, так как для образования цепи элемент должен иметь по крайней мере две валентности. Все остальные элементы могут давать гомополимеры или гетерополимеры полимерные соединения, устойчивость которых зависит от прочности связи между атомами.

Таблица 1

Энергия связи между одинаковыми атомами
(гомоцепные полимеры)

Связь	Энергия связи ккал/моль	Связь	Энергия связи ккал/моль	Связь	Энергия связи ккал/моль
C—C	80,0	Se—Se	50,0	Ge—Ge	39,2
S—S	63,0	Te—Te	49,0	As—As	39,0
P—P	53,0	Si—Si	45,0	N—N	37,0
		Sb—Sb	42,0	O—O	34,0

Таблица 2

Энергия связи между разными атомами
(гетероцепные полимеры)

Связь	Энергия связи ккал/моль	Связь	Энергия связи ккал/моль	Связь	Энергия связи ккал/моль
B—O	119,3	P—O	81,7	Al—C	61,6
B—N	104,3	C—O	79,0	C—S	61,5
Si—O	89,3	C—N	66,0	Si—S	60,9
B—C	89,0	As—O	64,5	C—Si	57,6

В табл. 1 и 2 приведены значения энергий связи между одинаковыми и разными атомами.

Из табл. 1 видно, что наиболее прочными являются связи между атомами углерода и наименее прочными — между атомами азота и кислородом. Невозможность получения гомоцепных полимерных соединений кислорода и азота объясняется, по-видимому, малой прочностью связей N—N и O—O.

Все остальные элементы могут образовывать гомоцепные полимеры.

В образовании гетероцепных полимерных соединений может участвовать значительно большее число элементов. Значения энергий связи между атомами в гетероцепных соединениях выше, чем во многих гомоцепных соединениях (см. табл. 2). Особенно прочные связи образует бор с кислородом и азотом, кремний с кислородом.

Полимерные соединения с такими связями—высокопрочные и высокоплавкие вещества.

Выше указывалось, что полимеры делятся на органические, элементоорганические и неорганические. Однако точное разграничение этих трех классов очень затруднительно, так как между ними имеется много различных промежуточных соединений. В основу используемого в данной книге деления полимеров положена классификация по химическому составу, предложенная А. А. Берлином и В. П. Парини.

К органическим полимерам относятся соединения, содержащие, кроме атомов углерода, атомы водорода, кислорода, азота, серы, галогенов, даже в том случае, если кислород, азот или сера входят в состав главной цепи.

К органическим полимерам относятся также полимерные вещества, в состав молекул которых могут входить и другие элементы, если атомы этих элементов не образуют главную цепь и не соединены непосредственно с атомами углерода (например, соли органических поликислот и др.).

К *элементоорганическим* полимерам относятся:

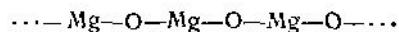
- а) соединения, цепи которых построены из атомов углерода и гетероатомов (за исключением атомов азота, серы и кислорода);
- б) соединения с неорганическими цепями, если они содержат боковые группы с атомами углерода, присоединенными непосредственно к цепи;
- в) соединения, главная цепь которых состоит из атомов углерода, а в боковые группы входят гетероатомы (за *исключением* атомов азота, серы, кислорода и галогенов), непосредственно соединенные с углеродными атомами цепи.

Неорганические полимеры—это полимеры, не содержащие атомов углерода.

В настоящее время вопрос о том, какие неорганические соединения следует относить к полимерам, не совсем ясен. По-видимому, при решении его следует учитывать прежде всего тип связи, характерной для соединения. Например, металлы не относят к полимерам, для металлов характерна так называемая металлическая связь, под которой подразумевают соединение ионов в кристалле при помощи свободных подвижных электронов. Обычные соли также не относятся к полимерам, так как, несмотря на наличие ионных химических связей, соли в разбавленных растворах диссоциируют на ионы.

К неорганическим полимерным соединениям следует относить соединения, цепи которых построены из разных атомов, соединенных химическими связями, в то время как между самими цепями действуют более слабые междекулярные силы.

Как уже указывалось, элементы I группы не образуют полимерных соединений; элементы II группы (бериллий, кадмий и т.д.) образуют гетероцепные полимеры. Окись магния, например, имеет следующее полимерное строение:



Особенно *большое значение имеют гетероцепные полимерные* соединения элементов III и IV групп периодической системы Д. И. Менделеева.

Ниже приведены важнейшие органические, элементоорганические и неорганические полимеры, физико-химические свойства которых рассматриваются в дальнейшем изложении,

Органические и элементоорганические полимеры

Органические полимеры в соответствии с принятой в органической химии классификацией можно разделить на следующие классы (табл. 3).

Таблица 3

Органические и элементоорганические полимеры

Полимер	Строение цепи	Мономер	Химическая формула мономера
Карбоцепные полимеры			
<i>Полимерные предельные углеводороды</i>			
Полиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Этилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
Полипропилен	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	Пропилен	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$
Полибутылен	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-$	Бутилен	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}$
Полиизобутилен	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-$	Изобутилен	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}$
Полистирол	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	Стирол	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$
Полн- α -метилстирол	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_4}{\text{C}}-$	α -Метилстирол	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_4}{\text{C}}$
<i>Полимерные непредельные углеводороды</i>			
Полнбутадиен	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Бутадиен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Полиизопрен	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Изопрен	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
<i>Галогидсодержащие полимеры</i>			
Полвинилхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	Винилхлорид	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$
Полвинилиденхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$	Винилиденхлорид	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$

Продолжение табл 3

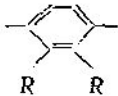
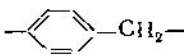
Полимер	Строение звена	Мономер	Химическая формула мономера
Политетрафторэтилен	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	Тетрафторэтилен	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$
Политрифторхлорэтилен	$-\text{CF}_2-\text{CFCl}-$	Трифторхлорэтилен	$\text{CF}_2=\text{CFCl}$
Полхлоропрен	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Хлоропрен	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
<i>Полимерные спирты и их производные</i>			
Полivinиловый спирт	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	—	—
Полиамидовый спирт	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	Амидовый спирт	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}$
Полivinиловые простые эфиры	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OR}}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	Виниловые простые эфиры	$\text{CH}_2=\underset{\text{OR}}{\underset{ }{\text{CH}}}$
Полivinиловые * сложные эфиры	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OCOR}}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	Виниловые сложные эфиры	$\text{CH}_2=\underset{\text{OCOR}}{\underset{ }{\text{CH}}}$
<i>Полимерные альдегиды и кетоны</i>	—		
Полиакролеин	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CHO}}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	Акролеин	$\text{CH}_2=\underset{\text{CHO}}{\underset{ }{\text{CH}}}$
Полиметилвинилкетон	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COCH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	Винилкетон	$\text{CH}_2=\underset{\text{COCH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}$
<i>Полимерные кислоты и их производные</i>			
Полиакриловая кислота	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	Акриловая кислота	$\text{CH}_2=\underset{\text{COOH}}{\underset{ }{\text{CH}}}$
Полиметакриловая кислота	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\underset{ }{\text{C}}}-$	Метакриловая кислота	$\text{CH}_2=\underset{\text{COOH}}{\underset{ }{\text{C}}}$

* Названия сложных поливиниловых эфиров производятся от названия остатка кислоты. поливинилформат, поливинилацетат, поливинилбутират и т. д.

Продолжение табл. 3

Полимер	Строение звена	Мономер	Химическая формула мономера
Полимеры эфиров акриловой кислоты (полиакрилаты)*	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOR} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Акрилаты	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOR} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Полимеры эфиров метакриловой кислоты (полиметакрилаты)*	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOR} \end{array}$	Метакрилаты	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOR} \end{array}$
Полиакрилонитрил	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	Акрилонитрил	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$
Полиакриламид	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	Акриламид	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$

* Полиакрилаты и полиметакрилаты в зависимости от природы радикала имеют названия полиметилакрилат, полиэтилакрилат, полинорметакрилат, полиизобутилкакрилат, полигептилакрилат и т. д.

Полимер	Строение звена
Полимерные ароматические соединения	
Полифенилены	
Замещенные полифенилены	
Полиметилбензифенилены	
Полимер	Строение цепи полимера

Полимеры с системой сопряженных связей (см стр 307)

Полиацетилены (поливинилены)	$\dots-\text{CH}=\text{CR}-\text{CH}=\text{CR}-\text{CH}=\text{CR}-\dots$ (R—C₆H₅, COCH₃ или H)
Полифенилены	См выше

/Продолжение табл. 3

Полимер	Строение звена	Мономер	Химическая формула мономера
---------	----------------	---------	-----------------------------

Полимеры, содержащие азот в боковой цепи

Поливиниламин	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Виниламин	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Поливинилкарбазол	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{N} \end{array}$	N-Винилкарбазол	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{N} \end{array}$
Поливинилпирролидон	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \end{array}$	N-Винилпирролидон	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \end{array}$

Полимер	Строение цепи полимера
---------	------------------------

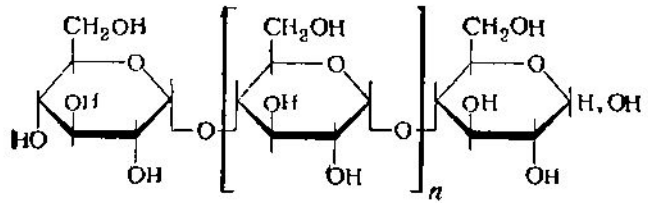
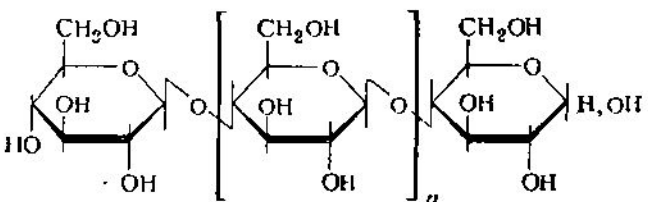
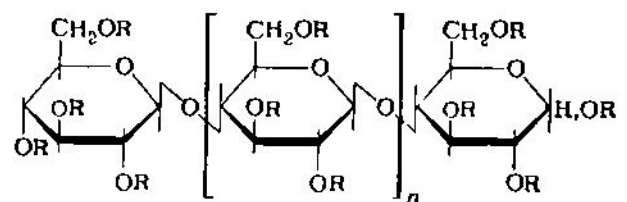
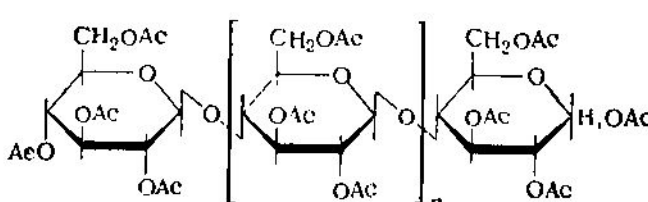
Сополимеры

Сополимеры бутадиена и стирола	$\cdots -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\cdots$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5$
Сополимеры бутадиена и акрилонитрила	$\cdots -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\cdots$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CN}$
Сополимеры бутадиена и изобутилена	$\cdots -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\cdots$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$
Сополимеры винилхлорида и винилиденхлорида	$\cdots -\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\cdots$

Продолжение табл 3

Полимер	Строение цепи полимера
Сополимеры винилхлорида и винилацетата	$\cdots-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\underset{\text{OSOCCH}_3}{\text{CH}}-\cdots$
Сополимеры метилметакрилата и акрилонитрила	$\cdots-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\cdots$
Гетероцепные полимеры	
Полимеры, содержащие кислород в главной цепи	
Простые полиэфиры	$\cdots-[\text{CH}_2]_n-\text{O}-[\text{CH}_2]_m-\text{O}-\cdots$
Полиформальдегид	$\cdots-\text{CH}_2\text{O}-\cdots$
Полипропиленоксид	$\cdots-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\cdots$
Сложные полиэфиры	$\cdots-[\text{CH}_2]_m-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-[\text{CH}_2]_n-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\cdots$
Поликарбонаты	$\cdots-\text{O}-\text{R}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\cdots$
Полиарилаты	$\cdots-\text{O}-\text{Ar}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\cdots$
Полиангидриды	(R — алифатический или ароматический радикал) $\cdots-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\cdots$
Эпоксидные полимеры	$\cdots-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\cdots$
Полимеры, содержащие азот в главной цепи	
Полиамиды	$\cdots-\text{NH}-[\text{CH}_2]_x-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-[\text{CH}_2]_y-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\cdots$
Полиуретаны	$\cdots-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-[\text{CH}_2]_x-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-[\text{CH}_2]_y-\text{O}-\cdots$

Продолжение табл 3

Полимер	Строение цепи полимера
Полимеры, содержащие серу в главной цепи Полисульфиды	$\dots -R-[S]_x-R'-[S]_x-\dots$
Полицетили Крахмал	
Целлюлоза	
Простые эфиры целлюлозы	 (R — метил-, этил-, пропил-, бензил- и т. д.)
Сложные эфиры целлюлозы	 где Ac = —COCH₃

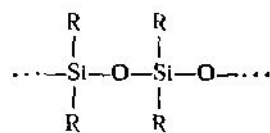
Продолжение табл. 3

Полимер	Строение цепи полимера

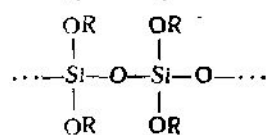
Элементоорганические соединения

Кремнийорганические полимеры

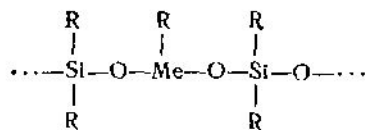
Полисилоксаны



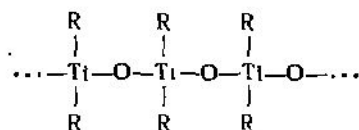
Полимерные эфиры орто-кремневой кислоты



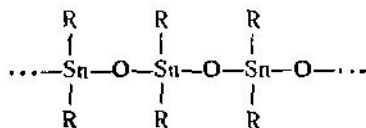
Полиорганометаллосилоксаны



Полититаноксаны



Полистананоксаны



Неорганические полимеры

Неорганические полимеры еще очень мало изучены, и в настоящее время разделение их на классы затруднительно. Поэтому ниже перечислены только наиболее типичные неорганические полимеры, содержащие элементы **IV—VI** групп периодической системы Д. И. Менделеева.

Гомоцепные полимеры элементов IV—VI групп. Все элементы **IV** группы могут образовывать линейные цепи, аналогичные цепям полиэтилена:



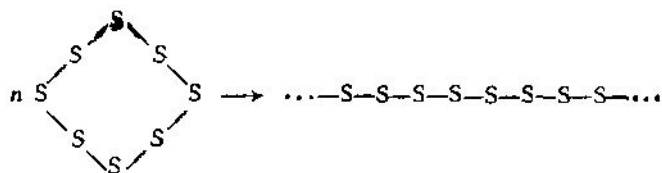
Элементы **V** группы обычно существуют в виде низкомолекулярных соединений, но при определенных условиях они могут превратиться в полимер

Белый фосфор состоит из молекул P_4 , построенных в форме тетраэдра. При нагревании он переходит в полимер. *Красный фосфор* получается при нагревании белой модификации до 500°C . Это менее упорядоченная форма полимерного фосфора. Наиболее упорядоченной формой является *черный фосфор*, образующийся при нагревании белого фосфора при 200°C и давлении $12\,000 \text{ ат}$. Это полимерное соединение, имеющее подобно графиту слоистую решетку.

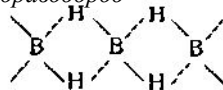
Мышьяк при нагревании полимеризуется, образуя при сравнительно низких температурах аморфный полимерный мышьяк, а при 270°C — ромбоэдрический кристаллический полимерный мышьяк. Известны полимерные формы сурьмы, аналогичные красному фосфору и аморфному мышьяку.

Очень склонны к образованию линейных гомоцепных полимерных соединений *сера* и *селен* (**VI** группа).

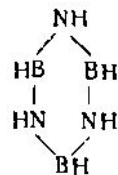
Обычная *ромбоэдрическая сера* имеет циклические молекулы, содержащие 8 атомов серы. При нагревании серы в расплавленном состоянии происходит превращение нукла в линейный полимер;



Гетероцепные полимеры. Ниже перечислены некоторые гетеро-цепные полимеры элементов III и IV групп периодической системы. Так, например, полимерное строение имеет *бораводород*

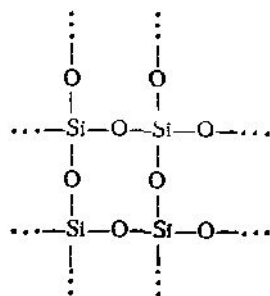


Нитрид бора представляет собой полимер графитоподобной структуры.
Боразол

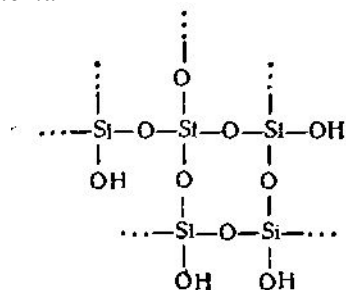


при комнатной температуре полимеризуется с образованием полимера.

Типичными полимерными веществами являются аморфные *диоксид кремния*



и поликремневая кислота



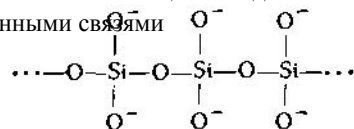
Такие неорганические соединения, как *карбид бора* B_4C , прокаленная окись алюминия (*корунд*) Al_2O_3 , карбид кремния (*карборунд*) SiC , нецелесообразно относить к полимерам, Эти веще-

ства, имеющие высокие температуры плавления (2000—2600°C), бчиз'ки по структуре и свойствам к алмазу и являются обычными твердыми кристаллическими телами.

Полимерным строением обладают также природные и синтетические силикаты и алюмосиликаты.

Силикаты — это соли кремневых кислот общей формулы $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где Э — атомы Na, Ca, Al, Mg и т. д.

У большинства силикатов атомы в цепи соединены ковалентными связями, а цепи между собой — ионными связями



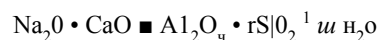
Такая цепь называется *пироксеновой*.

Силикаты могут иметь слоистую или трехмерную кристаллическую структуру (например, кварц). К слоистым силикатам относятся *тальк* $\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$, разновидности *природного асбеста*, например *хризотил-асбест* $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

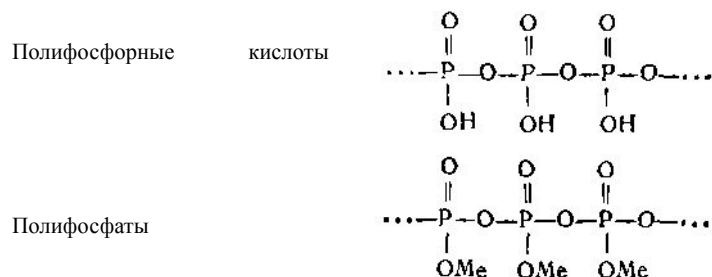
Полимерное строение имеют силикатные стекла, основной составной частью которых является SiO_2 . Наличие в стекле металлов (K и Na) приводит к нарушению его кристаллической структуры, поэтому при обычных условиях силикатные стекла аморфны.

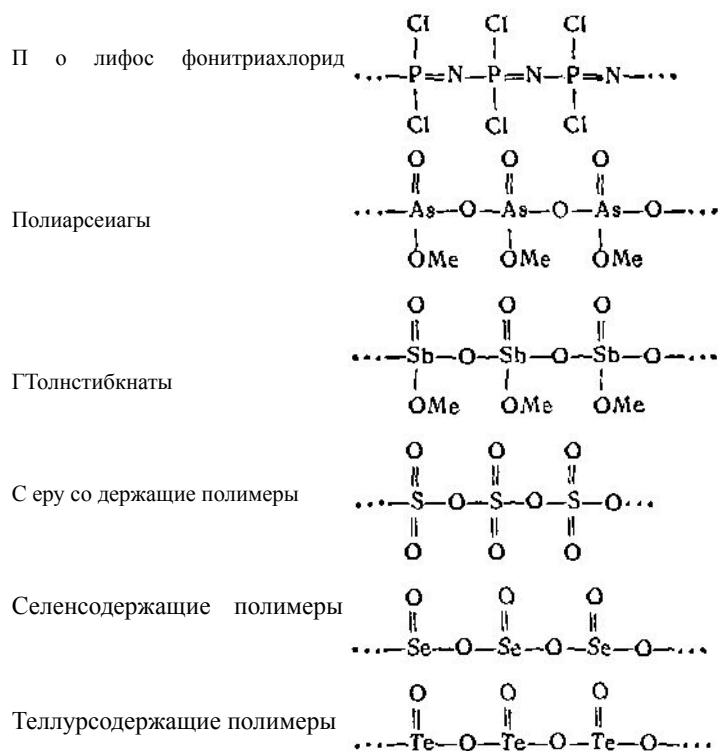
Из полимерных соединений этого типа следует упомянуть *цемент* (общее название многочисленных минеральных вяжущих веществ), состоящий главным образом из различных силикатов, и *бетон*.

К природным алюмосиликатам со слоистой структурой относятся *каолиниты*, *монтмориллониты* и *цеолиты*. Синтетические цеолиты называются *пермутитами*; примером синтетических цеолитов может служить натриевый пермутит



Из полимерных неорганических соединений V и VI групп следует указать: ■





Некоторые природные высокомолекулярные вещества, применяемые а промышленности

Наиболее типичными природными высокомолекулярными веществами являются натуральный каучук и гуттаперча, макромолекулы которых построены из остатков изопрена, различные полисахариды (целлюлоза, крахмал и др.) и белки. Химическое строение натурального каучука (полиизопрен), целлюлозы, крахмала и Их производных хорошо известно, Формулы этих *соединении* приведены на стр. 26—31.

Ниже очень кратко описаны некоторые Природные высокомолекулярные соединения, применяемые в промышленности, химическое строение которых полностью не изучено. Большинство из них Представляет собой белковые вещества.

Из простых белков *следует* назвать альбумин и глобулин. К более сложным 'белкам относятся казеин, кератины и коллаген.

Казеин — сложный белок, образующийся из казеиногена (важнейшая составная часть молока, творога и сыра) при его свертыв-

ваиии под действием ферментов. Кроме атомов углерода, водорода, кислорода и азота в казеине содержится фосфор.

Кератины — белковые вещества, являющиеся главной состав-ной частью тканей, выполняющих в животных организмах покров-ные и защитные функции (кожа, рог, волос, шерсть). Кератины характеризуются высоким содержанием серы.

Коллаген — белковое вещество, являющееся главной составной частью соединительной ткани; в частности, очень много коллагена содержится в костях животных.

Специальной обработкой костей, рога и кожи животных в промышленности *получают желатин* — смесь белковых веществ животного происхождения. В промышленности наряду с желатином широко применяется *агар-агар* — продукт, выделяемый *т* некоторых видов морских водорослей, в котором содержится до 85—90% углеводов, главным образом полисахаридов (гсентозаны, гексо-заны, галактаны).

ЛИТЕРАТУРА

В. В. Коршак. Химия высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, 1950. И. П. Лосев. Е. Б. Т р о с т я н с к а я. Химия синтетических полимеров, Изд. «Химия», 1964.

А. А. Стрепихеев. В. А. Деревицкая, Основы химии высокомолекулярных соединений. Изд. «Хнлнял 1966.

А. А. Б е р л и и, В. П. Парили, Уел. им , 18, 546 (1949).

К. А. Андрианов. Хим. и техн. полим., № 7—8, 26 (1960),

Б- Т и л о. Хим. и техн. полим., № 7—8, 73 (1960).

В В. К о р ш а к. К. К- М о з г о в а, Усп. хим., 28, 783 (1959).

В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии. Изд. <сНajKa», 1965.

Успехи в области синтеза элечептооргияических полимеров, **под редакцией**

В. В. Коршаха, Изд. «Наука», 1966. ^

СИНГЕЗ ПОЛИМЕРОВ

Синтетические полимеры получают из низкомолекулярных соединений по реакциям полимеризации и поликонденсации, а также путем химического превращения других природных и синтетических полимеров (см стр. 72)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

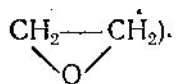
Полимеризация — эту реакция соединения нескольких молекул (мономеров), не сопровождающаяся выделением побочных продуктов и протекающая без изменения элементарного состава.

Различают цепную и ступенчатую полимеризацию.

Цепная полимеризация

Теория цепной полимеризации была разработана С. С. Медведевым и другими исследователями на основе теории цепных реакций, созданной Н. Н. Семеновым

Цепная полимеризация характерна для соединений с кратными связями (например, для этилена $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, изобутилена $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$, винилхлорида $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$) или неустойчивых циклов, содержащих гетероатомы (например, для окиси этилена



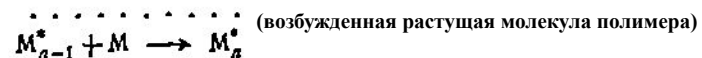
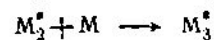
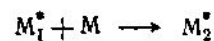
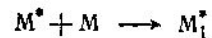
Характерной особенностью реакции цепной полимеризации является то, что развитие кинетической *пери* сопровождается ростом молекулярной цепи.

Процесс цепной полимеризации состоит из трех основных стадий

I. Возбуждение, или инициирование, молекул мономера-



2 Рост цепи:



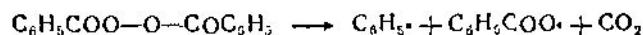
практике процесс очень часто проводится при нагревании. Однако в чистом виде термическая полимеризация мало вероятна; обычно она сопровождается полимеризацией под влиянием катализирующих или иницирующих веществ.

Фотохимическая полимеризация — это полимеризация, при которой возбуждение молекулы происходит за счет поглощения ею световой энергии. В результате прямого поглощения кванта света фотохимическая полимеризация может происходить при температурах, при которых полимеризация, инициируемая Другими методами, не протекает.

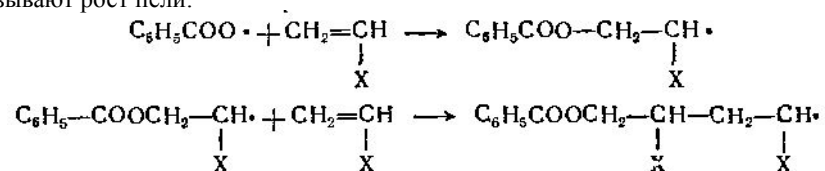
Радиационная полимеризация—это полимеризация, при которой возбуждение молекул (образование свободных радикалов) происходит под действием ионизирующих излучений.

Затем процесс протекает по радикальному механизму.

Полимеризация под влиянием химических инициаторов — один из наиболее распространенных методов полимеризации, состоит в возбуждении молекул мономера веществами, способными при нагревании разлагаться с образованием свободных радикалов. К таким веществам относятся неорганические и органические перекиси (перекись водорода, перекись бензоила), гидроперекиси, диазосоединения и др. Широко применяемый инициатор — перекись бензоила — легко распадается при нагревании на два свободных радикала.

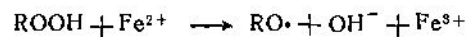


Эти радикалы играют роль активных центров; присоединяясь к мономеру, они вызывают рост цепи:



В этом случае остатки молекулы инициатора входят в состав растущей цепи полимера.

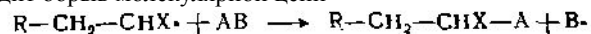
При полимеризации часто используется *акислительно-восстано-вительное инициирование*. В результате окислительно-восстановительной реакции образуются свободные радикалы, инициирующие полимеризацию, например



Окислительно-восстановительные реакции протекают со значительно меньшей энергией активации. Но сравнению с термическим распадом перекисных соединений на свободные радикалы ($\sim 10 \text{ ккал/моль}$ вместо $30\text{—}35 \text{ ккал/моль}$). Это позволяет проводить полимеризацию при более низких температурах.

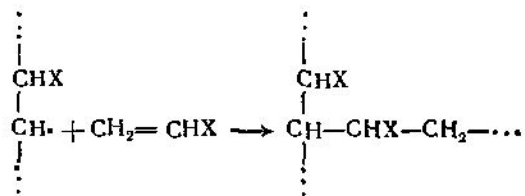
Рост реакционной цепи. Реакции роста и обрыва цепей не зависят *от способа* возбуждения мономера. Рост цепи полимера осуществляется путем присоединения к свободным радикалам молекул мономера (образование макрорадикалов). Реакция роста цепи определяет скорость процесса полимеризации, молекулярный вес полимера и строение полимерной цепи, т. е. характер последовательного присоединения мономеров («голова к хвосту» или «голова к голове»), степень разветвленности и т. д.

Реакции цепной полимеризации могут сопровождаться реакцией передачи (переноса) цепи, а также взаимодействием макрорадикалов с двойной связью цепи полимера. Реакции *передачи цепи* заключаются во взаимодействии растущего полимерного радикала с насыщенной молекулой АВ, в результате чего происходит обрыв молекулярной цепи



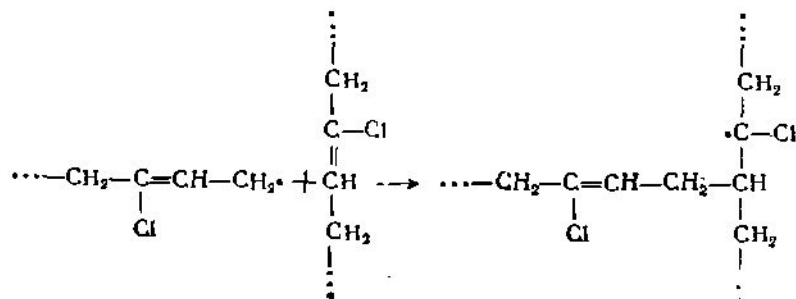
с одновременным образованием нового радикала В*, начинающего цепь.

Реакции передачи цепи протекают обычно при взаимодействии активных центров с молекулами мономера, полимера или растворителя. Новый активный центр может образовываться в середине цепи, что приводит к ее разветвлению:



Наличием реакций передачи цепи объясняется, например, образование разветвленных продуктов при радикальной полимеризации этилена.

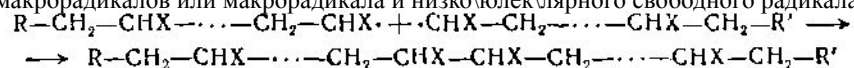
При полимеризации диеновых соединений большое значение имеет реакция взаимодействия полимерного радикала с двойной связью



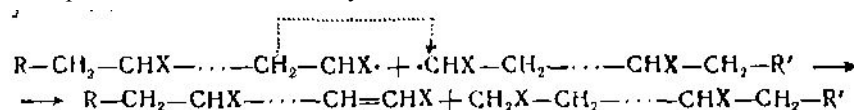
В результате этой реакции получают сильно разветвленные полимеры, а многократное повторение этих реакций приводит к образованию сетчатых структур.

Обрыв реакционной цепи. Обрыв реакционной цепи связан с насыщением (дезактивацией) макрорадикала и может осуществляться путем рекомбинации свободных радикалов, по реакции диспропорционирования или в результате реакций передачи цепи.

Реакция *рекомбинации* состоит во взаимном насыщении двух макрорадикалов или макрорадикала и низкомолекулярного свободного радикала:



Реакция *диспропорционирования* состоит в переходе атома водорода одного макрорадикала к другому, в результате чего образуются две макромолекулы, одна из которых имеет на конце двойную связь:



Химические вещества, обладающие способностью вступать в реакции со свободными радикалами и, таким образом, обрывать реакционную цепь, называются *ингибиторами* полимеризации (к таким веществам относятся, например, гидрохинон, тринитро-бензол и др.). Химические соединения, которые являются только агентами передачи цепи, т. е. не влияют на скорость полимеризации, но определяют молекулярный вес полимера, называются *регуляторами* полимеризации. Эти вещества вводят в реакционную смесь в строго дозированных количествах.

Чистота исходного мономера. Большое влияние на скорость реакции радикальной полимеризации и свойства получаемого продукта оказывают примеси, присутствующие в мономере. Они могут играть роль инициаторов и ингибиторов. Поэтому для получения однородного полимера высокого качества при полимеризации следует применять мономер высокой степени чистоты.

Ионная полимеризация

При *ионной полимеризации* активными центрами, возбуждающими цепную реакцию, являются ионы. Ионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов.

В зависимости от заряда образующегося иона различают катионную и анионную полимеризацию.

Катионная, или карбониевая, полимеризация протекает с образованием иона карбония — полярного соединения с трехвалент*

ным атомом углерода, несущим положительный заряд. При карбо-ниевой полимеризации катализаторами служат соединения, являющиеся сильными акцепторами электронов (хлористый алюминий, четыреххлористое олово, четыреххлористый титан, фтористый бор и т. д.), а полимеризующийся мономер является донором электронов (например, стирол в присутствии SnCl_4).

Анионная, или карбанионная, полимеризация протекает с образованием карбаниона — соединения с гексовалентным атомом углерода, несущим отрицательный заряд. Анионная полимеризация происходит в присутствии катализаторов, легко отдающих электроны, т. е. доноров электронов; это — амид натрия, трифенилметилнатрий, щелочные металлы, алкилы щелочных металлов и т. д. По карбанионному механизму полимеризуются мономеры, содержащие электроотрицательные заместители у одного из углеродных атомов, соединенных двойной связью; это — акрилонитрил, метил-метакрилат и др.

Ионная полимеризация может протекать в присутствии не одного, а нескольких катализаторов (сокализаторов), например в присутствии алкилметаллов и хлоридов металлов переменной валентности (TiCl_3 , ТЮЦ).

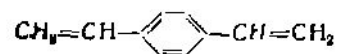
Стереоспецифическая полимеризация

Стереоспецифической называется полимеризация, при которой образуются стереорегулярные полимеры. Она может происходить как по ионному, так и по радикальному механизму. Стереоспецифическая полимеризация была открыта итальянским ученым Натта.

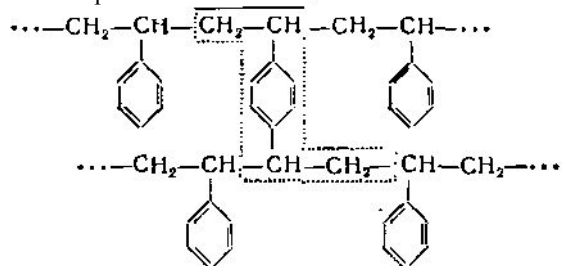
Сополимеризация

Сополимеризацией или *совместной полимеризацией* называется полимеризация двух или большего числа мономеров разного строения. Подбирая различные соотношения мономеров, можно в широком диапазоне изменять свойства синтезируемых полимеров. Кроме того, некоторые недрельные соединения, неспособные к отдельной полимеризации, легко полимеризуются совместно с другими дрельными соединениями.

При совместной полимеризации можно получать полимеры линейного, разветвленного и сетчатого строения. Так, сетчатые полимеры образуются в том случае, если молекула одного из мономеров, прибавленного даже в очень незначительном количестве, содержит две двойные связи. Такие мономеры называются «сшивающими агентами». Например, если к стиролу добавить незначительное количество дивинилбензола



то при их совместной полимеризации образуется нерастворимый и неплавкий сополимер сетчатого строения:



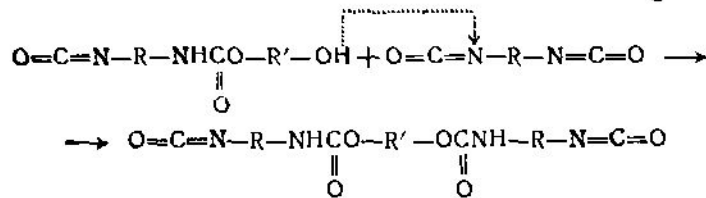
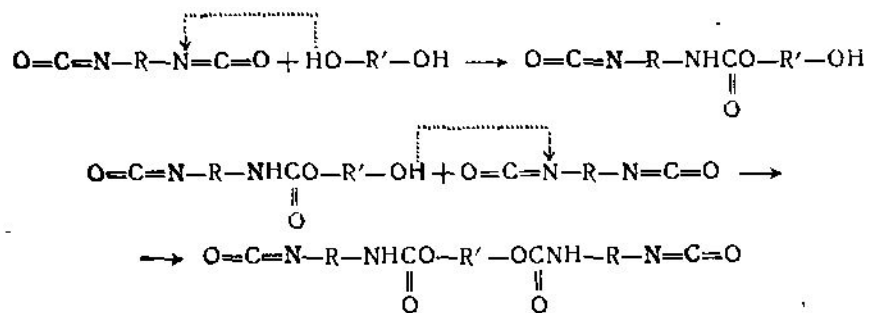
Этот материал используется в практике получения ионообменных смол (глава XXI).

В ряде случаев, однако, образование сетчатых полимеров при полимеризации нежелательно. Например, при получении из ацетилена моновинилацетилена, применяемого для синтеза хлоро-прена, в качестве побочного продукта образуется дивинилацетиден. В его присутствии при полимеризации хлоропрена образуется полихлоропрен сетчатого строения, что осложняет переработку полимера в изделия. Поэтому для получения полихлоропрена высокого качества необходима тщательная очистка моновинилацетилена от примесей.

Ступенчатая полимеризация

Ступенчатой полимеризацией называется реакция соединения нескольких молекул, протекающая путем постепенного присоединения молекул мономера друг к другу за счет миграции какого-либо подвижного атома (большей частью атома водорода) от одной молекулы к другой.

Примером ступенчатой полимеризации является полимеризация диизоцианатов и двухатомных спиртов с образованием линейных полиуретанов:



Способы проведения полимеризации

Известно несколько способов полимеризации.

1. Полимеризация в газовой фазе.
2. Блочная полимеризация, или полимеризация в массе.
3. Полимеризация в растворе.
4. Эмульсионная полимеризация.
5. Полимеризация в твердой фазе

Полимеризация в газовой фазе. Полимеризацией в газовой фазе называют процессы, в которых мономер находится в газообразном состоянии. Образование полимера начинается на стенках реакционного сосуда и происходит на поверхности или в объеме частиц уже получившегося полимера. Полимеризация в газовой фазе используется, например, для получения патрий-бутадиенового каучука.

Блочная полимеризация. Блочную полимеризацию проводят в массе жидкого мономера при определенном давлении и температуре. Если образующийся полимер растворим в мономере, то постепенно по мере полимеризации вязкость среды увеличивается, и в результате образуется сплошной монолитный блок полимера. Если полимер нерастворим в мономере, то полимер получается в виде порошка или пористого тела.

Блочным способом можно получать полибугадиен, полистирол, полихлоропрен, полиметил метакрилат и другие полимеры. Существенным недостатком этого способа является плохой теплообмен в системе, а так как полимеризация — сильноэкзотермический процесс, то возникают значительные местные перегревы продукта, вследствие чего получается полимер, неоднородный по молекулярному весу. Кроме того, при блочной полимеризации мономер не полностью превращается в полимер, а присутствие мономера вредно сказывается на свойствах полимера.

Полимеризация в растворе. По этому способу в качестве среды применяют растворители (главным образом органические); кроме того, вводят инициатор и регулятор полимеризации. Возможны два варианта этого способа:

1. В растворителе растворяется и мономер, и образующийся полимер. При полимеризации получается раствор полимера—лак, поэтому и способ называется «лаковым». Такой лак можно непосредственно использовать для получения покрытий или выделить полимер из раствора осаждением.
2. Мономер растворяется в жидкости, в которой нерастворим образующийся полимер. По мере образования полимер выпадает в осадок, который затем отделяют от жидкости.

При полимеризации в растворе образуются полимеры меньшего молекулярного веса, однако этот способ обладает рядом преимуществ по сравнению с блочной полимеризацией: интенсивное

перемешивание существенно улучшает теплообмен, поэтому получаемый полимер более однороден по молекулярному весу и, кроме того, значительно легче отмывается от мономера.

Образование полимеров пониженного молекулярного веса связано с протеканием реакций передачи цепи через молекулы растворителя, если последние содержат подвижные атомы или атомные группировки. При этом возникают главным образом малоактивные *радикалы*, *неспособные инициировать рост новой* цепи. При соударении радикалов рост цепи прекращается, что приводит к образованию полимеров более низкого молекулярного веса. Подбирая растворители и условия процесса (температуру, давление, концентрацию мономера, природу и концентрацию инициатора), можно значительно увеличить скорость реакции передачи цепи и получить полимеры со степенью полимеризации от 2 до 15.

Такой метод синтеза называется *теломеризацией*, а вещества, способные легко передавать цепь, — *телогенами*.

Эмульсионная полимеризация. При полимеризации в эмульсии жидкий мономер диспергируется в не смешивающейся с ним жидкости, образуя *эмульсию*. Обычно в качестве дисперсионной среды применяется вода. Эмульсии термодинамически неустойчивы и поэтому в случае концентрированных эмульсий в систему вводят *эмульгатор*. Эмульгаторы—это поверхностно-активные вещества, адсорбирующиеся на поверхности раздела двух фаз (вода — мономер). Роль эмульгатора сводится к образованию механически прочных адсорбционных слоев, предотвращающих слияние (коалесценцию) капель мономера или полимера. Поэтому в качестве эмульгаторов обычно применяются вещества, содержащие полярную группу и сравнительно большой углеводородный радикал. К таким веществам относятся мыла (соли высших органических кислот), органические сульфокислоты и их соли и т. д.

Эмульсии полимера в воде, полученные в результате эмульсионной полимеризации, называются *синтетическими латексами*. Латексы применяют непосредственно или выделяют из них полимер обычными способами коагуляции коллоидных систем. На практике Коагуляцию латексов производят различными электролитами.

Полимеризация в твердой фазе. Многие мономеры способны Полимеризоваться не только в жидкой фазе, но и в кристаллическом состоянии, ниже температур плавления. Такую полимеризацию называют твердофазной. Чаще всего ее инициируют, облучая кристаллы мономера рентгеновскими или ультрафиолетовыми лучами, быстрыми электронами и другими частицами высокой энергии. Кристаллическая решетка мономера может оказывать влияние на скорость роста цепей, на строение образующихся -макромолекул и на их взаимную упаковку.

При приближении к температуре плавления (даже если она весьма низка) скорость полимеризации твердого мономера резко возрастает и часто оказывается больше скорости полимеризации этого же мономера в жидкой фазе при существенно более высоких температурах. Полагают, что это обусловлено возникновением

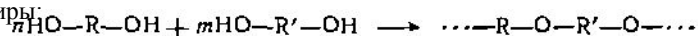
в кристаллах вблизи температуры плавления так называемых «ла- бильных заготовок», т. е. коллективов мономерных молекул, обладающих достаточной подвижностью, но сохранивших упорядоченное взаимное расположение. Сочетание двух последних качеств способствует быстрому росту цепей в заготовках.

В отдельных случаях кристаллы мономера при полимеризации непосредственно превращаются в пучки высокоориентированных полимерных волокон (например, кристаллический триоксан).

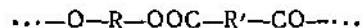
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Поликонденсацией называется процесс соединения нескольких молекул одинакового или различного строения, сопровождающийся, как правило, выделением простейших низкомолекулярных веществ. Исходные мономеры должны содержать в молекуле не менее двух функциональных групп (группы OH, COOH, NH₂ и др.). Функциональность исходных соединений оказывает большое влияние на строение и свойства получаемых полимеров. Так, монофункциональные соединения образуют лишь низкомолекулярные продукты. При поликонденсации бифункциональных соединений получают линейные или циклические высокомолекулярные продукты, а из три- и тетрафункциональных соединений — полимеры Пространственного строения.

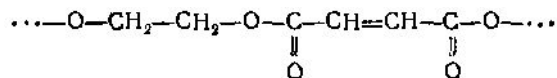
При поликонденсации двухатомных спиртов получают линейные простые полиэфиры:



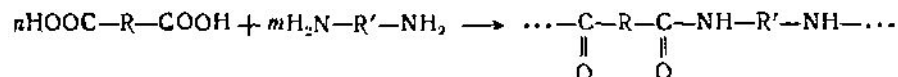
При взаимодействии двухатомных спиртов и дикарбоновых кислот образуются сложные полиэфиры общего строения:



На практике большое значение имеют ненасыщенные полиэфиры, образующиеся при поликонденсации двухатомных спиртов с ненасыщенными кислотами или их ангидридами, например, с малеино-вым ангидридом:

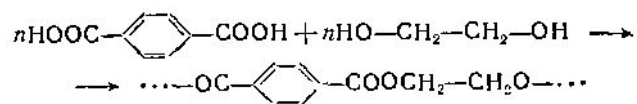


При поликонденсации дикарбоновых кислот с диаминами получают полиамиды:

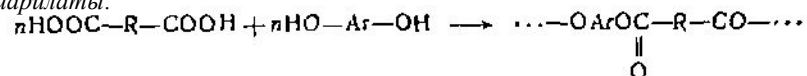


В последнее время для реакции поликонденсации часто применяют ароматические соединения. Например, при поликонденсации

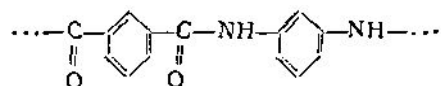
этиленгликоля и терефталевой кислоты получается полиэтилентерфталат:



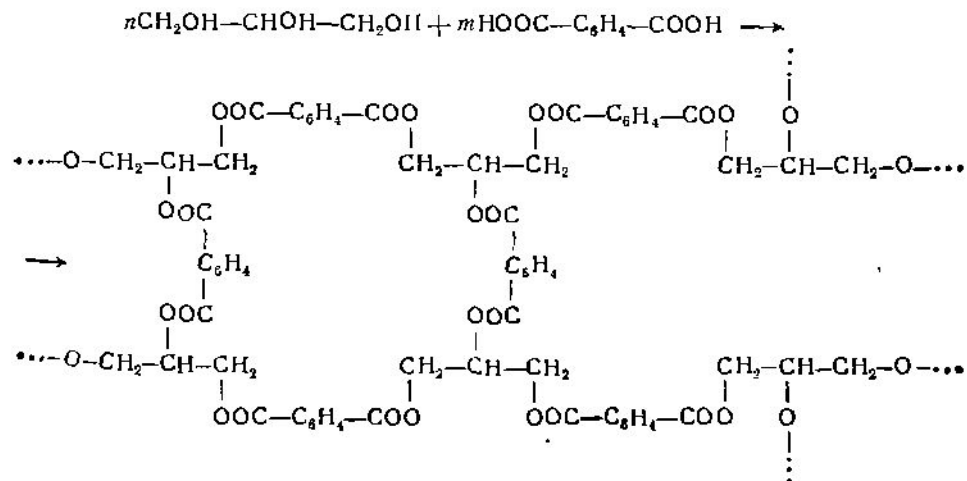
При поликонденсации дикарбоновых кислот и ароматических двухатомных фенолов типа гидрохинона, резорцина, фенолфталеина и др образуются *полиарилаты*:



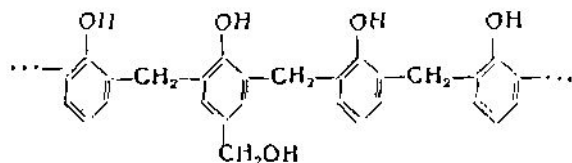
При поликонденсации дикарбоновых ароматических кислот и ароматических *диаминов* получают термостойкие волокнообразующие полимеры. Так, при поликонденсации хлорангидрида изофталевой кислоты и м-фенилендиамин образуются полимер, называемый полифенилоном:



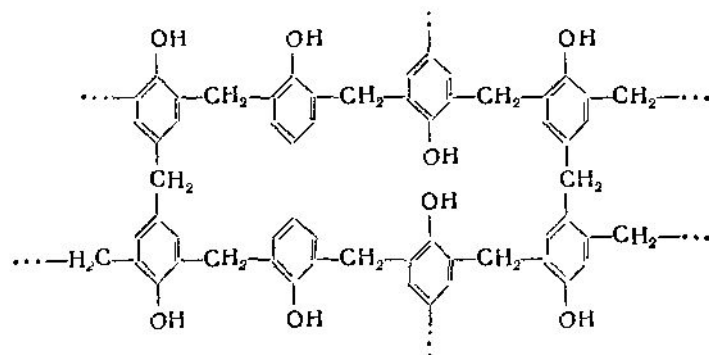
При поликонденсации соединений с функциональностью, равной трем и более, а также при введении специальных реагентов (отвердителей), образующих поперечные химические связи, получаются *полимеры пространственного* строения. Поликонденсация трехатомных спиртов с дикарбоновыми кислотами может быть рассмотрена на примере поликонденсации глицерина и фталевой кислоты.



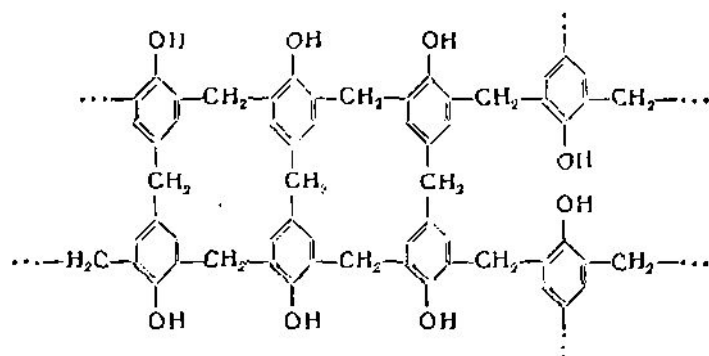
Классическим примером образования полимера пространственного строения является поликонденсация фенолов с альдегидами. Так, при взаимодействии фенола с формальдегидом образуются линейные или разветвленные низкомолекулярные продукты — так называемые *резолы*



которые при дальнейшем нагревании легко переходят в *резитолы* — полимеры с редкой пространственной сеткой:



Конечная стадия процесса — образование *резитов* — полимеров с частой пространственной сеткой:



Аналогично протекают реакции образования мочевино-альдегидных и меламино-альдегидных полимеров.

Основные закономерности реакции поликонденсации

Реакция поликонденсации обратима. Это значит, что одновременно протекают два процесса, образование продуктов конденсации и их деструкция.

Деструкция (глава III) может протекать под действием функциональных групп исходных мономеров, а также в результате взаимодействия продукта конденсации с низкомолекулярными побочными продуктами

ными продуктами реакции (H_2O , HCl и др.).

Вследствие обратимости процесса поликонденсации при некоторых условиях устанавливается равновесие, которому соответствует образование продукта с определенным молекулярным весом.

Как правило, продукты поликонденсации имеют меньший молекулярный вес (20 000—50 000) по сравнению с продуктами полимеризации.

Для получения полимеров более высокого молекулярного веса необходимо, во-первых, удалять из системы во-вторых, применять строго эквивалентные соотношения функциональных групп (т. е. исходных веществ). Избыточное количество одного из исходных веществ всегда приводит к образованию низкомолекулярных продуктов. Так, при взаимодействии фенола или крезола с альдегидами при десятикратном избытке фенола образуется только диоксифенилметан (высокомолекулярные продукты не образуются). На рис. 2 показано влияние избытка компонентов реакции на молекулярный вес полимера.

Реакцию поликонденсации можно проводить в расплаве, растворе, эмульсии, суспензии, в твердой фазе и на границе раздела фаз как в отсутствие, так и в присутствии катализаторов.

Если исходные компоненты и полимер устойчивы. При температуре плавления, поликонденсацию проводят в расплаве при температуре порядка 200—300° С. Для уменьшения вероятности протекания побочных реакций (окисления, деструкции, декарбоксилирования и др.) процесс проводят в атмосфере инертного газа и заканчивают обычно в вакууме (для более полного удаления выделяющихся веществ).

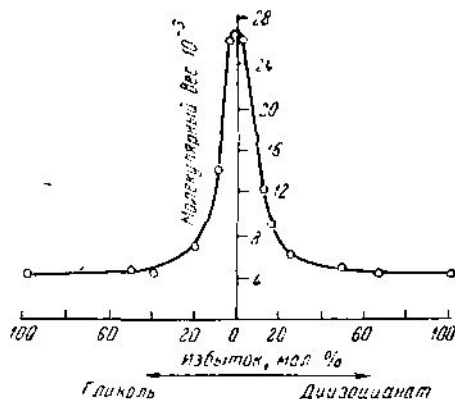


Рис. 2. Влияние избытка одного из компонентов на молекулярный вес продукта поликонденсации

При проведении поликонденсации на границе раздела фаз (*межфазная поликонденсация*) реагирующие компоненты растворяют раздельно в двух несмешивающихся жидкостях. Как правило, одной из жидкостей служит вода, а другой — органическое вещество. *Обычно* одним из компонентов реакции является ди-хлорангидрид дикарбоновой кислоты, другим — диамин, диол и т. д. При соприкосновении жидкостей на границе раздела происходит образование полимера, а побочный продукт, растворяясь в одной из жидкостей, удаляется из сферы реакции. Поэтому межфазная поликонденсация необратимый процесс и соблюдение эквимольности бифункциональных веществ не является необходимым. При межфазной поликонденсации можно получать линейные полимеры с высоким молекулярным весом (вплоть до 500 000). Пленка полимера, образующаяся на границе раздела, непрерывно удаляется. Скорость протекания реакции не очень велика; ее можно увеличить путем перемешивания. В этом случае поверхность раздела между каплями полимера и средой резко возрастает.

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ И БЛОКСОПОЛИМЕРОВ

Получение привитых и блоксополимеров методами прямой сополимеризации двух различных мономеров затруднительно. Для их получения в качестве исходных веществ применяются либо различные по химическому строению гомополимеры, либо гомополимер и мономер, отличающийся по химическому составу от звена взятого полимера,

В настоящее время известны три группы методов синтеза привитых и блоксополимеров:

1. Метод передачи *цепи* через полимер.
2. Метод активации молекулы полимера.
3. Метод введения в полимер функциональных групп.

Метод передачи цепи через полимер основан на уже рассмотренной реакции передачи цепи (стр. 41). Исходными веществами являются гомополимер и мономер, полимеризующийся в присутствии данного полимера, например полиметилметакрилат и стирол. Растущий макрорадикал полистирола отрывает атом водорода от цепи полиметилметакрилата и дезактивируется. В цепи полиметил-метакрилата возникает при этом активный центр (атом углерода, несущий неспаренный Электрон), к которому присоединяется («прививается») цепь полимеризующегося стирола. При возникновении активного центра (свободного радикала) на конце цепи образуется блоксополимер. Если же активный центр возникает в середине цепи образуется привитой сополимер.

Метод активации молекулы полимера заключается в образовании активного центра в цепи гомополимера под влиянием какого-

либо физического воздействия (тепловой, механической или световой энергии, а также ионизирующего излучения). Этот метод более подробно рассмотрен в главе III.

Третий метод состоит во введении в макромолекулу гомополимера групп, легко распадающихся при нагревании или облучении с образованием свободных радикалов, которые инициируют полимеризацию второго мономера. При этом растущая цепь «прививается» к активному центру цепи гомополимера.

При получении привитых и блоксополимеров полимеризующийся мономер образует также гомополимер, который в случае необходимости можно отделить от сополимера.

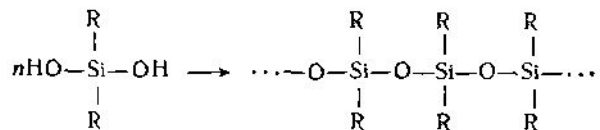
Привитые и блоксополимеры в отличие от сополимеров, полученных обычными способами, обладают свойствами обоих гомополимеров. Так, привитой сополимер крахмала и стирола обладает свойствами крахмала и полистирола. Блок- и привитые сополимеры получают в промышленном масштабе, например привитые сополимеры акрилонитрила с целлюлозой и натуральным каучуком.

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ГЛАВНЫМИ ЦЕПЯМИ

Полимеры с неорганическими главными цепями, например полиорганосилоксаны, полиметаллооргацосилоксапы и др., представляют очень важный класс элементоорганических полимеров.

Методы их получения могут отличаться от обычных методов проведения полимеризации и поликонденсации. Так, в основе метода синтеза полиорганосилоксанов лежит реакция гидролиза замещенных галогенсиланов или эфира ортокремневой кислоты с последующей поликонденсацией продуктов гидролиза — силандиолов $\text{RSi}(\text{OH})_2$ или силантриолов $\text{RSi}(\text{OH})_3$.

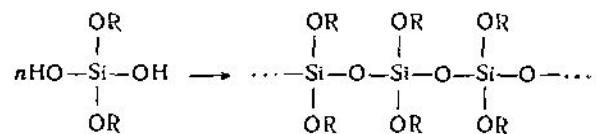
При поликонденсации силандиолов образуются линейные полимеры общего строения:



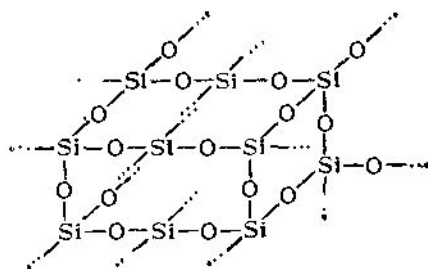
Связь $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ называется *силоксановой* связью. В качестве боковых заместителей могут быть любые алкильные или арильные радикалы.

Полимеры, в главных цепях которых содержатся атомы кремния, образующие химическую связь с органическими радикалами, называют *кремнийорганическими*. Известны также высокомолекулярные соединения, в которых органические радикалы соединены

с атомами кремния не непосредственно, а через атом кислорода. Такие полимеры получают, в частности, из арилзамещенных эфиров ортокремиевой кислоты общей формулы R_nSiX_{4-n} , где X — группа OR. Эти вещества легко гидролизуются и вступают в реакцию поликонденсации с образованием силоксановых связей. При поликонденсации бифункциональных соединений этого типа также образуются полимеры линейного строения:



Три- или тетрафункциональные производные кремневой кислоты образуют пространственные неорганические полимеры:



Образование полимеров с неорганическими главными цепями может сопровождаться реакциями циклизации. Если реакции поликонденсации органических мономеров приводят, как правило, к образованию линейных, разветвленных или пространственных полимеров, то при синтезе полимеров с неорганическими главными цепями часто образуются циклические полимеры.

Циклическая структура полиалюмосилоксанов доказана четО' дом инфракрасной спектроскопии и подтверждается способностью таких циклических полимеров полимеризоваться под влиянием катализаторов с раскрытием силоксановых связей в циклических молекулах.

ЛИТЕРАТУРА

- Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации. Изд. АН СССР, 1959.
 •G. N a t t a, Angew. Chem., 68, 393 (1956).
 П. М. Х о м и ко вс к и й, Усп. хим., 27, 1025 (1958).
 .В, В Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии т. 1, Изд. АН СССР. **1953, стр. 429-**

Д. А. Берлин, Хим. пром., № 2, 102 (1960); Усп. хим., 29, 1189 (1960).

]С; А Андрианов, Хим. и техн. полим., № 7—8, 26 (1960).

В Керн, Р Браун, Б. Шульц, Хим. и техн. полим., № 7—8, 166 (1960). З Д. Р о г о в и и. Хим. и техн. полим., № 7—8, 174 (1960).

Г *Смете*, Хим н тел», *полям*, Л¹? 7—8, 258 (1960)

Н Н Семенов, Хим и техн. полим., № 7—8, 196 (1960).

Н Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры Издательство, 1962.

Итоги науки т. 6. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1961.

П. Б. Соколов, Поли конденсационный метод синтеза полимеров, Изд. «Химия», 1966,

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

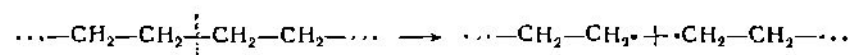
В химии полимеров различают следующие типы химических реакций;

- 1, Реакции деструкции,
- 2, Реакции сшивания,
- 3, Реакции функциональных групп,
- 4, Реакции внутримолекулярных перегруппировок.

На практике очень часто эти реакции протекают одновременно. Так, например, под влиянием каких-нибудь воздействий на полимер может начаться реакция деструкции, которая сопровождается реакциями сшивания, и т. д.

РЕАКЦИИ ДЕКТРУКЦИИ

Реакциями деструкции называются реакции, протекающие с разрывом химических связей в главной цепи макромолекулы. В зависимости от типа химической связи (ковалентной или ионной) возможны три механизма деструкции полимеров; радикальный, ионный и глюнью-рдикальный. При наличии *ковалентной* связи между атомами главной цепи разрыв макромолекулы протекает с образованием свободных макрорадикалов*:



В зависимости от природы агента, вызывающего разрыв связей в цепи, различают физическую и химическую деструкцию. *Физическая деструкция* подразделяется на термическую, механическую, фотохимическую и деструкцию под влиянием ионизирующего из⁻¹лучения. *Химическая деструкция* протекает под действием различных химических агентов. Наиболее важными видами химической деструкции являются окислительная деструкция, гидролиз, алко-гол из, ацидолиз, амиолиз.

В процессе переработки и при эксплуатации изделий из полимерных материалов последние подвергаются, как правило, механическому, тепловому, световому и другим видам воздействия, одновременно. На практике сразу протекает несколько реакций деструкции различного типа. Например, очень часто полимер одновременно окисляется и нагревается (термоокислительная де-

* Наличие свободных радикалов может быть обнаружено при помощи метода электронного парамагнитного резонанса (стр. 30),

струкция); свет катализирует реакции химической деструкции (фотоокислительная деструкция) и т. д.

Образовавшиеся в процессе деструкции макрорадикалы могут вступать в различные реакции (стр. 41), в результате которых получают конечные продукты линейного, разветвленного или сетчатого строения. Свободные макрорадикалы могут инициировать реакцию деструкции. Так, например, при добавлении макрорадикалов, возникших при деструкции крахмала, к педеструктированному крахмалу происходит деструкция последнего.

Если реакция протекает в условиях, в которых образующиеся макрорадикалы дезактивируются, то конечным продуктом деструкции являются более короткие цепи, т. е. молекулярный вес полимера понижается. В зависимости от интенсивности и длительности воздействия можно получать макрорадикалы различной длины, следовательно, возможна разная степень деструкции.

Деструкция, в результате которой происходит отщепление мономера, называется *деполимеризацией*.

Процессы деструкции имеют большое практическое значение, так как свойства полимерных материалов в сильной степени зависят от длины цепей (т. е. от величины молекулярного веса).

Если расщепить молекулу низкомолекулярного вещества так, чтобы ее молекулярный вес уменьшился вдвое, то, очевидно, получится новое вещество, свойства которого резко отличаются от исходного. Если же расщепить высокомолекулярное соединение так, чтобы его молекулярный вес уменьшился тоже в два раза (например, от 600 000 до 300 000), то на некоторых его свойствах это никак не скажется. Заметное изменение свойств полимера обнаруживается при уменьшении молекулярного веса приблизительно в 10 раз, например от 600 000 до 60 000.

Поскольку полимеры и полимерные материалы в процессе переработки и эксплуатации подвергаются разнообразным воздействиям, вполне вероятно, что в результате деструкции полимера может произойти резкое изменение его свойств. В то же время реакции деструкции используют иногда специально для получения продуктов с более низким молекулярным весом. Следовательно, очень важно знать механизм и закономерности процессов деструкции, чтобы уметь ими управлять. Кроме того, реакции деструкции имеют большое теоретическое значение для изучения строения высокомолекулярных соединений.

Ниже рассматриваются химические превращения полимеров под действием различных агентов.

Действие на полимеры высоких температур

При нагревании полимеры подвергаются разнообразным химическим и физическим превращениям, сопровождающимся образованием газообразных и жидких продуктов, изменением окраски

и т. д. Устойчивость полимера к химическому разложению при повышенных температурах определяет его *термостойкость* (термо стабильность, термоустойчивость) *.

Обычно термостойкость оценивается по температуре, при которой начинается заметное разложение полимера, по продуктам разложения и по кинетике процесса.

Наиболее важные работы по термическому разложению полимеров принадлежат Грасси, Мадорскому, Елинеку, Нейману, Коуарской и др.

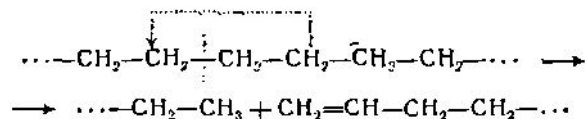
Химические реакции полимеров при повышенных температурах можно разделить на две основные группы: реакции, протекающие с разрывом главной цепи макромолекулы (собственно реакции деструкции), и реакции, протекающие без разрыва главной цепи макромолекулы.

Реакции, протекающие с разрывом главной цепи макромолекулы. При нагревании полимера вследствие флуктуаций^{*1*} тепловой энергии в некоторых местах системы энергия теплового движения становится соизмеримой с энергией химической связи, и связь разрывается. Очевидно, что очень важным фактором, определяющим термостойкость полимера, является величина энергии связи между атомами в главной цепи.

Одной из наиболее устойчивых к термическим воздействиям является углерод-углеродная связь. Эта связь особенно устойчива в алмазе. Наличие атомов водорода в молекуле полимера сильно понижает энергию связи C—C, поэтому, например, высокомолекулярные углеводороды и некоторые их производные обладают сравнительно невысокой термостойкостью и при нагревании легко де-структурируются.

Разрыв химических связей между атомами углерода может происходить по двум механизмам:

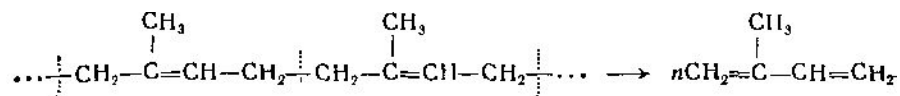
1) с внутримолекулярной миграцией атомов водорода, в результате которой образуются два осколка цепи; один с насыщенным концевым звеном, а другой с ненасыщенным. Эти так называемые случайные разрывы химических связей характерны, например, для полиэтилена;



* Термостойкость следует отличать от *тепловой стойкости*, отражающей способность полимеров сохранять при повышенных температурах твердость, обуславливающую работоспособность изготовленных из них изделий (стр. 151).

** Флуктуации — статистические отклонения от равномерного распределения.

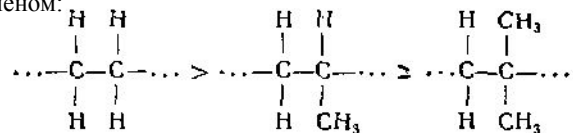
2) с разрывом цепи *це* в случайных *местах*, а у концов макромолекулы, в результате которого образуются мономеры или продукты, близкие по молекулярному весу к мономерам. Такая де* *струкция* характерна для *полиеновых* соединений, полистарола, полиметилметакрилата и др. Так, полиизопрен деструктируется до изопрена по схеме:



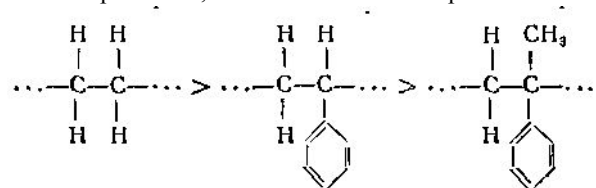
Вероятный механизм разрыва цепей предопределяется строением деструктирующего полимера и условиями процесса. Так, при нагревании в глубоком вакууме полиметилметакрилат полностью разлагается до мономера, полистирол образует до 65% мономера, а полиэтилен ~1%.

Исследование многих карбоцепных насыщенных соединений при нагревании в глубоком вакууме позволило выяснить влияние ряда факторов на термостойкость. Было установлено, что на прочность связи C—C влияет степень разветвленности полимеров и наличие заместителей в макромолекуле. У разветвленных полимеров связи C—C между боковыми цепями и главной цепью менее прочны, чем связи C—C в главной цепи. Поэтому разветвленные полимеры всегда менее термостойки, чем неразветвленные, Изотак-тические полимеры более термостойки, чем атактические.

Большое влияние на термостойкость высокомолекулярных соединений оказывают заместители. По мере увеличения числа заместителей (например, металлических групп) в цепи³ энергия связи C—C уменьшается. Полиэтилен является более термостойким материалом по сравнению с полипропиленом и полиизобутиленом:



а полистирол более термостоек, чем поли-*и*-метилстирол:



Однако не все заместители понижают термостойкость полимеров. При замещении атомов водорода на атомы фтора термостойкость полимера повышается. Например, политетрафторэтилен —

термостойкий полимер, не разлагающийся до 400° С. При более высоких температурах он разрушается до мономера.

При наличии кислорода в составе полимера (особенно в главной цепи) скорость термической деструкции резко увеличивается.

Ниже приведены показатели термостойкости некоторых полимеров, по данным Мадорскопо к Страуса (T —температура, при которой полимер теряет половину своей первоначальной массы в течение первых 30 мин нагревания)

Полипропленоксид атактический	295
Полипропиленоксид изотактический . . .	312
Полиэтиленоксид	345
Полипропилен	387
Полиэтилен.....	404

г, °С

Из приведенных данных следует, что полимеры окиси этилен, и окиси пропилен менее термостойки по сравнению с полиэтиленом и полипропиленом. В общем случае более термостойкими являются менее разветвленные, и в особенности стереорегулярные полимеры.

Реакции, протекающие без разрыва главной цепи макромолекулы.

Многие полимеры при повышенной температуре претерпевают значительные химические и физические изменения, не сопровождающиеся разрывом связей в цепи. При нагревании таких полимеров происходит отщепление боковых заместителей, приводящее к образованию более термостойких продуктов. В некоторых случаях продукты термической обработки теряют растворимость. Так, например, при нагревании полимерных хлорпроизводных углеводородов (поливинилхлорид, перхлорвиниловая смола *, поливинилиденхлорид) до температур, не превышающих 130°С, происходит отщепление хлористого водорода. При этом полимер постепенно теряет растворимость. При нагревании этих продуктов в течение нескольких часов при 170°С получают почти полностью нерастворимые продукты вследствие образования сетчатой структуры. Скорость отщепления хлористого водорода у поливинилиденхлорида примерно в 3 раза выше, чем у поливинилхлорида.

Термический распад поливинилхлорида протекает, по «види» мому, по свободнорадикальному механизму. Реакции распада могут быть вызваны следами инициатора, использованного при полимеризации, или радикалами, возникающими в процессе нагрева. (При отрыве этими радикалами атома водорода от метиленовой группы макромолекулы поливинилхлорида образуется свободный макрорадикал.

* Перхлорвиниловой смолой называется продукт дополнительного хлорирования поливинилхлорида.