

Волинський національний університет імені Лесі Українки

Факультет хімії, екології та фармації

Кафедра органічної хімії та фармації

ХІМІЯ ПОЛІМЕРІВ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

Луцьк – 2021

УДК 54-036(075.8)

Рекомендовано до друку науково-методичною радою
Волинського національного університету імені Лесі Українки
(Протокол № 10 від 16 червня 2021 року)

Рецензенти:

Піскач Л. В. – кандидат хімічних наук, професор кафедри хімії та технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Шемет В. Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри матеріалознавства Луцького національного технічного університету.

X 46 Хімія полімерів : конспект лекцій / упоряд.: Л. П. Марушко. Луцьк : П «Зоря-плюс» ВОО ВОІ СОІУ, 2021. 133 с.

У конспекті лекцій міститься виклад теоретичного матеріалу з навчальної дисципліни «Хімія полімерів», що включає всі основні розділи фізики і хімії полімерів. Розглянуті сучасні уявлення про будову, властивості, синтез і хімічні перетворення полімерів, наведені відомості про найважливіші природні і синтетичні полімери.

Рекомендовано для студентів спеціальностей 102 Хімія, 014.06 Середня освіта (Хімія).

УДК 54-036(075.8)

© Марушко Л. П. 2021

ЗМІСТ

ВСТУП	5
Розділ 1. ОСНОВНІ ВІДОМОСТІ ПРО ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ РЕЧОВИНИ. ОСОБЛИВОСТІ ПОЛІМЕРНОГО СТАНУ РЕЧОВИН	6
1.1. Історична довідка	6
1.2. Відмінності у властивостях високо- та низькомолекулярних сполук	6
1.3. Властивості ВМС	7
1.4. Особливості хімічної поведінки макромолекул	7
1.5. Розповсюдження полімерів	8
1.6. Шляхи синтезу полімерів	8
1.7. Класифікація полімерів	9
1.8. Класифікація співполімерів	13
Розділ 2. МОЛЕКУЛЯРНО-МАСОВІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛІМЕРІВ ..	15
2.1. Функції молекулярно-масового розподілу	17
Розділ 3. СТЕРЕОІЗОМЕРІЯ ПОЛІМЕРІВ	19
3.1. Хімічна ізомерія	19
3.2. Геометрична (<i>цис</i> -, <i>транс</i> -) ізомерія полімерів	19
3.3. Стереοізомерія	20
Розділ 4. ФІЗИКА МАКРОМОЛЕКУЛ	26
4.1. Гнучкість ланцюга	26
4.2. Механізми термодинамічної гнучкості	26
4.2.1. <i>Поворотно-ізомерний механізм гнучкості ланцюга</i>	<i>26</i>
4.2.2. <i>Термодинамічний сегмент Куна</i>	<i>30</i>
4.2.3. <i>Механізм термодинамічної гнучкості</i>	<i>32</i>
4.2.4. <i>Зв'язок гнучкості макромолекул з їх хімічною будовою</i>	<i>33</i>
4.2.5. <i>Вплив замісників</i>	<i>36</i>
Розділ 5. РОЗЧИНИ ПОЛІМЕРІВ	37
5.1. Природа розчинів полімерів	37
5.2. Особливості процесу розчинення полімеру	39
5.3. Особливості термодинамічної поведінки макромолекул у розчині	41
5.4. Незбурені розміри та оцінка гнучкості полімерного ланцюга	45
5.5. Коефіцієнт набування макромолекули	47
5.6. Віскозиметрія розведених розчинів полімерів	48
Розділ 6. ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТИ	57
6.1. Класифікація поліелектролітів	57
6.2. Властивості розчинів поліелектролітів	59
6.3. Термодинамічні властивості розчинів поліелектролітів	64
6.4. Колігативні властивості розчинів поліелектролітів	66

Розділ 7. ПОЛІМЕРНІ ТІЛА	67
7.1. Структура кристалічних і аморфних полімерів	67
Розділ 8. ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ	72
8.1. Три фізичні стани аморфних полімерів	72
8.1.1. <i>Склоподібний стан</i>	75
8.1.2. <i>Високоеластичний стан</i>	76
8.1.3. <i>В'язкотекучий стан</i>	77
Розділ 9. СИНТЕЗ ПОЛІМЕРІВ	80
9.1. Радикальна полімеризація	83
9.2. Іонна полімеризація	89
9.2.1. <i>Катіонна полімеризація</i>	91
9.2.2. <i>Аніонна полімеризація</i>	94
9.3. Іонно-координаційна полімеризація	99
9.4. Співполімеризація	102
9.5. Поліконденсація	108
9.5.1. <i>Класифікація і термінологія</i>	108
9.5.2. <i>Мономери</i>	110
9.5.3. <i>Основна та побічні реакції</i>	112
9.5.4. <i>Кінетика, каталіз, молекулярно-масовий розподіл</i>	114
9.5.5. <i>Способи і методи проведення поліконденсації</i>	119
Розділ 10. ДЕЯКІ НАЙБІЛЬШ ВАЖЛИВІ ПОЛІМЕРИ. ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ І МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ	125
10.1. Поліакрилати	125
10.2. Поліметакрилати	125
10.3. Поліаміди	125
10.4. Полівініловий спирт	126
10.5. Полівінілацетали	126
10.6. Кремнійорганічні полімери (силікони)	127
10.7. Поліолефіни	127
10.8. Полістирол	128
10.9. Полісульфідні каучуки (тіоколи)	129
10.10. Каучуки (еластомери)	129
10.11. Поліуретани	130
10.12. Фенолальдегідні полімери (фенопласти)	130
10.13. Поліефіри	130
10.14. Поліарилати	131
Список використаної літератури	132

ВСТУП

Природні полімерні високомолекулярні сполуки (наприклад: целюлоза, лігнін, крохмаль, білки, нуклеїнові кислоти) широко представлені в рослинному і тваринному світі і відомі дуже давно. Однак хімія полімерів як самостійна наука зформувалася лише в кінці 1940-х – на початку 1950-х років. Велику роль в становленні хімії високомолекулярних сполук відіграли Г. Штаудингер (Німеччина), Г. Марк і П. Флорі (США) та ін.

В даний час хімія полімерів вивчає закономірності синтезу, будови і властивості цих сполук незалежно від їх природи і походження (чи є вони органічними чи неорганічними, природними або синтетичними). Унікальні властивості високомолекулярних сполук реалізовані в таких необхідних людині матеріалах, як синтетичні і штучні волокна, каучук і гума, плівки, покриття, штучна шкіра. Всі ці матеріали можуть бути отримані тільки з високомолекулярних сполук. Крім того, синтетичні полімери використовуються як заміники традиційних конструкційних матеріалів – кольорових і чорних металів. Там, де ці заміни можливі, зазвичай вдається знизити собівартість і масу виробів, а в деяких випадках значно збільшити термін їх експлуатації.

Полімерні матеріали широко використовуються в автомобіле-, авіа-, судно- та машинобудуванні, електроніці і радіоелектроніці, будівництві, сільському господарстві, медицині, харчовій і легкій промисловості. До теперішнього часу світове виробництво матеріалів з високомолекулярних сполук синтетичного та природного походження перевищило 250 млн. т., що співмірно з виробництвом чорних металів.

Метою навчальної дисципліни «Хімія полімерів» курсу є формування у студентів цілісного уявлення про основні проблеми хімії та фізико-хімії полімерів, пояснення причини специфічних властивостей високомолекулярних сполук, пов'язаних з їхньою кооперативною природою, і відмінностей між ними та низькомолекулярними аналогами; визначення якісно нових аспектів, що виникають у звичайних хімічних реакціях за участю високомолекулярних сполук, розкриття практичного значення, сучасних тенденцій та нових напрямів розвитку науки про полімери.

Розділ 1. ОСНОВНІ ВІДОМОСТІ ПРО ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ РЕЧОВИНИ. ОСОБЛИВОСТІ ПОЛІМЕРНОГО СТАНУ РЕЧОВИН

Хімічні сполуки залежно від величини молекулярної маси поділяються на:

- низькомолекулярні ($M < 10^3$);
- смоли ($10^3 \leq M \leq 10^4$);
- високомолекулярні ($M > 10^4$).

ВМС або макромолекули складаються з великої кількості ланок, що повторюються. Ці ланки називаються *мономерами*. Високомолекулярні сполуки називаються *полімерами*, якщо їхні макромолекули побудовані з ланок одного типу, що повторюються, або *співполімерами*, якщо вони побудовані із декількох ланок різного типу, що повторюються.

Полімеризація – це процес утворення макромолекул з мономерів.

Ступінь полімеризації – це кількість мономерних ланок у макромолекулі.

1.1. Історична довідка

Перше промислове виробництво фенолформальдегідної смоли було організоване американським хіміком Лео Бакеландом і здійснене у 1906 р.

Наука про полімери почала розвиватися у 40–50-тих роках ХХ століття. Значний внесок зробили німецький хімік Крл Циглер та італійський хімік Джуліо Натта, які запропонували спосіб синтезу поліамідів і поліолефінів.

1.2. Відмінності у властивостях високо- та низькомолекулярних сполук

Макромолекули є:

- нелеткими;
- мають менші швидкості дифузії;
- для їх розчинів характерні менші значення колігативних властивостей порівняно з розчинами НМС;

- більшість полімерів має ланцюгову будову.

1.3. Властивості ВМС

Найціннішими властивостями володіють полімери, молекулярна маса яких становить більше 10^6 .

Ланцюгова будова макромолекул призводить до анізотропії властивостей кристалічних, рідкокристалічних та орієнтованих аморфних полімерів.

1. *Здатність полімерів до волокно- та плівкоутворення* є найбільш цінною споживчою властивістю.

До унікальних фундаментальних властивостей ВМС відносять:

2. *Високоеластичність*, яка передбачає зворотні деформації до 800 % під дією малих навантажень (напр., каучук, гума).
3. *В'язко-пружність*, що приводить до пластичності та пониженої крихкості полімерних матеріалів.
4. *В'язкотекучість* передбачає те, що полімери виявляють властивості, які притаманні твердим тілам і рідинам.

Для розчинів полімерів характерно:

1. Набухання, при якому об'єм полімеру може збільшуватись на порядок і більше.
2. Велика в'язкість.
3. Здатність до гелеутворення (наприклад, 1 – 2 %-ний розчин желатину втрачає текучість (плинність)).

1.4. Особливості хімічної поведінки макромолекул

1. Підвищена ймовірність протікання кооперативних процесів також пов'язана з їх ланцюговою будовою, наприклад, при утворенні інтерполімерних комплексів, в яких сполучені макромолекули різної хімічної природи.
2. Залежність реакційної здатності функціональних груп ланцюга від природи сусідніх ланок.

3. Макромолекули можна розглядати як ємнісні комірки для зберігання інформації, що може бути зашифрована у вигляді певної послідовності атомних угруповань вздовж ланцюга. Цей принцип добре реалізований у природних полімерах, наприклад, ДНК.

Часто макромолекули можуть бути розгалуженими або «зшитими» між собою хімічними зв'язками. Ця особливість не позбавляє полімери їх специфічних властивостей. Як приклад можна розглянути каучук і гуму. Зокрема, в гумі є ланцюги, «зшиті» атомами Сульфуру. Ці полімери високоеластичні, але якщо так звану «зшивку» зробити часто повторюваною, а саме додати до каучуку 50-60 % сірки, то він перетворюється на ебоніт, який належить до пластиків, тобто втрачає еластичність, але набуває міцності.

Отже, якісні відмінності властивостей ВМС та НМС є очевидними, тому можна говорити про *полімерний стан* як особливий стан речовини.

1.5. Розповсюдження полімерів

За розповсюдженістю полімери можна розмістити в ряд:

Природні неорганічні полімери >> Природні органічні полімери > Синтетичні полімери.

До природних полімерів належать: цемент, глина, вапно, хутро, шкіра, шовк, бавовна, тощо.

1.6. Шляхи синтезу полімерів

Шлях 1: переробка природних органічних полімерів у штучні.

Шлях 2: отримання синтетичних полімерів із низькомолекулярних органічних сполук.

Перший шлях – це великотоннажне виробництво, що базується на використанні целюлози.

Другий шлях використовується для синтезу каучуку, полістиролу, полівінілхлориду, полівінілметакрилату (органічне скло), капрону, нейлону, поліефірних волокон, нітрону (штучне хутро) і т.д.

Відкриття каталізаторів Циглера-Натта (50-ті роки ХХ ст.) призвело до появи полімерних матеріалів на основі поліолефінів – поліпропілен, поліетилен, стереорегулярних полімерів, які здатні до кристалізації, поліуреати (герметики, пористі матеріали), ароматичні поліаміди, поліімід, поліефіри та поліефіркетони, які є міцними матеріалами.

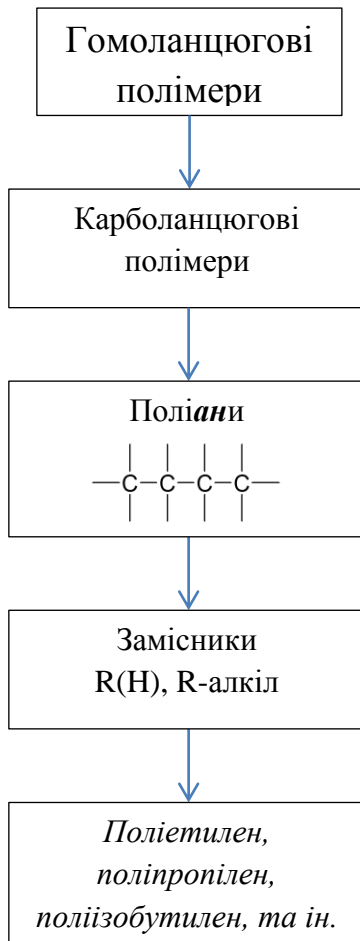
1.7. Класифікація полімерів

I. За хімічною будовою:

За даною ознакою полімери поділяють на:

		Класифікаційна ознака
I	Клас	<i>наявність однакових чи різних атомів в основному ланцюгу</i>
II	Підклас	<i>природа елементів основного ланцюга</i>
III	Група	<i>тип зв'язків та структур основного ланцюга</i>
IV	Підгрупа	<i>природа замісників біля основного ланцюга</i>
V	Вид	<i>Будова ланки, що повторюється</i>

Приклад класифікації карболанцюгових полімерів:



Класи полімерів:

- *гомоланцюгові* – основний ланцюг побудований з однакових атомів. Поділяється на *підкласи*: карболанцюгові, полісилани (кремнійланцюгові), полімери сірки, олова, тощо;
- *гетероланцюгові* – основний ланцюг побудований з різних атомів. Поділяється на *підкласи*: оксикарболанцюгові, нітрогенкарболанцюгові, оксиалюмінійланцюгові та ін.

Відповідно до природи зв'язку та структури основного ланцюга *підкласи* ділять на *групи*:

- поліани (якщо в основному ланцюгу є однарні зв'язки);
- полієни (якщо в основному ланцюгу є подвійні зв'язки);
- поліїни (якщо в основному ланцюгу є потрійні зв'язки);
- полікарбарилени (якщо в основному ланцюгу є ароматичні групи) і т. д.

За природою замісників *групи* поділяються на *підгрупи*:

- поліолефіни;
- галогеновмісні поліани та ін.

Вид вказує на конкретний полімер.

II. За походженням:

1. Природні полімери (неорганічні та органічні – біополімери).
2. Синтетичні полімери.

III. За хімічною природою:

1. Органічні полімери
2. Неорганічні полімери
3. Елементорганічні полімери

IV. За просторовою будовою макромолекул:

Для макромолекул ланцюгових полімерів характерна певна гнучкість, тому просторові форми можуть визначатися:

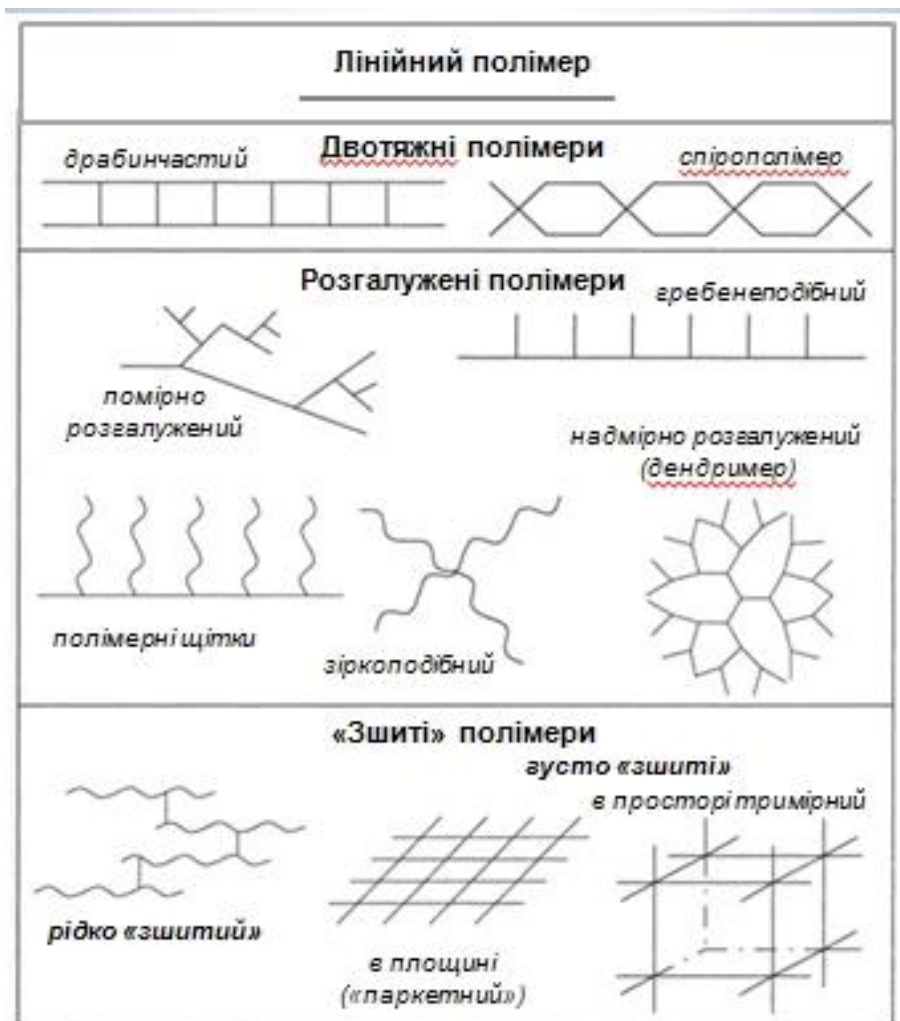
- порядком розміщення атомів;
- гнучкістю макромолекулярного ланцюга.

Розрізняють також поняття *конфігурація* і *конформація*.

Конфігурація ланцюга відображає хімічну структуру макромолекули, тобто взаємне просторове розміщення атомів макромолекули в даний момент часу, яке визначається фіксованими значеннями довжини зв'язків та валентних кутів. Конфігурація може бути змінена лише шляхом розриву хімічних зв'язків.

Будову макромолекули ланцюгового полімеру визначає конфігурація основного ланцюга.

Структури полімерних молекул

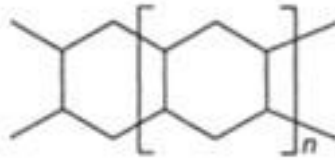


Приклади

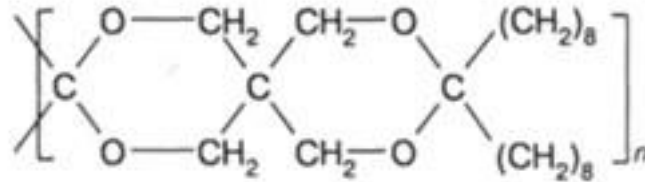
Лінійні, карболанцюгові лінійні полімери:

- поліолефіни $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{R})-]_n$,
- полівінілхлорид $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$,
- полістирол $[-\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5-]_n$.

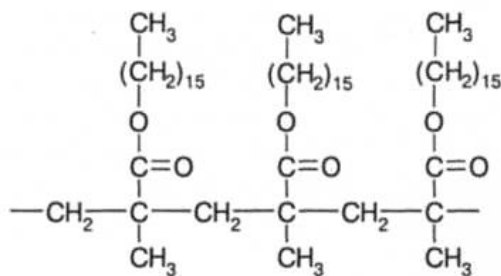
Драбинчасті полімери: циклізовані полідієни, наприклад циклізований полібутадієн:



Приклад *спірополімеру*: поліспірокеталь:



Гребнеподібні полімери: полімери акрилових и метакрилових ефірів, що мають як мзамісники в ефірній групі похідні довголанцюгові спирти, напр.. цетиловий:



В результаті теплового руху відрізків гнучкого ланцюга макромолекули набувають різних форм (*конформацій*), які постійно змінюються.

Конформація ланцюга – просторове розміщення атомів макромолекули в даний момент часу, що визначається фіксованими значеннями довжин зв'язків, валентних кутів та кутів повороту навколо основного ланцюга.

Наведена вище класифікація враховує лише «скелет» макромолекули. Якщо врахувати просторове розміщення замісників біля основного ланцюга, то лінійні полімери поділяють на: *стереорегулярні*, в молекулах яких існує строгий порядок у розміщенні замісників (кристалічні), та *стереонерегулярні* (мають аморфну будову).

V. Залежно від способу використання:

В основу цієї класифікації покладено значення відносної деформації розтягнення. Розрізняють:

1. Волокноутворювачі (значення відносної деформації розтягнення становить 10^3 %).
2. Пластомери (1 %).

3. Еластомери (10^{-3} %).

VI. За способом переробки:

1. Термопласти – це полімери, які переробляють шляхом їх розплавляння, молекулярна маса їх невелика (близько 10^5). Можуть піддаватися повторній переробці.
2. Реактопласти – це полімери, вироби з яких отримують в результаті хімічного формування, тобто нагрівання у формі низькомолекулярних полімерів із додаванням преполімерів (реакційноздатні групи). Вони не підлягають повторній переробці.

1.8. Класифікація співполімерів

Співполімери – це полімерами, які отримуються із мономерів різного типу. Класифікація співполімерів ґрунтується на взаємному розміщенні мономерних ланок у молекулі. Розрізняють такі типи співполімерів (Слайд 5):

Статистичні – це співполімери, в яких послідовність розміщення мономерних ланок підпорядковується законам статистики.

Випадкові – це співполімери, у яких приєднання мономера до ланцюга є випадковим.

Почергові – це співполімери, в яких є строге чергування мономерних ланок різного типу.

Періодичні – це співполімери, у яких мономерні ланки розміщуються регулярно.

Блочні – це співполімери, в яких в одному блоці сполучені мономерні ланки одного типу, а в другому блоці – іншого типу.

Прищеплені (привиті) – це співполімери, в яких до основного ланцюга що складається з мономерних ланок одного типу, прищеплюються ланцюги, що складаються з мономерних ланок іншого типу.

- ✓ Статистичні
- ✓ Випадкові
- ✓ Почергові
- ✓ Періодичні:

-ABCABCABC- або $(ABC)_n$,
 -ABVABVABV- або $(ABV)_n$,
 -AABAABAABA- або $(AABA)_n$,
 -ABACABACABAC- або $(ABAC)_n$.

- ✓ Блок- та привиті:



Розміщення блоків у привитих та блок-співполімерах

Розділ 2. МОЛЕКУЛЯРНО-МАСОВІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛІМЕРІВ

Більшість полімерів складаються з окремих фракцій, до складу яких входять макромолекули з однаковою молекулярною масою. Ця специфічна властивість полімерів називається *полідисперсністю*.

Основні молекулярно-масові характеристики полідисперсних полімерів:

- середні молекулярні маси (ММ);
- функції молекулярно-масового розподілу (ММР);
- криві розподілу, що відповідають цим функціям.

Щоб кількісно охарактеризувати розподіл полімерів по молекулярній масі, потрібно розрахувати *відносну кількість фракцій, що містять макромолекули з однаковою молекулярною масою*.

Здійснити це можна у два способи:

1. виходячи із кількості макромолекул;
2. виходячи із сумарної маси макромолекул.

У першому випадку знаходять кількісну (числову) частку $q_{n(i)}$ фракції:

$$q_{n(i)} = \frac{n_i}{\sum_i n_i},$$

n_i – кількість молекул в окремо взятій фракції, які мають однакову ММ = M_i ,

$\sum_i n_i$ – загальна кількість макромолекул в полімері.

У другому випадку розраховують масову частку $q_{\omega(i)}$ фракції:

$$q_{\omega(i)} = \frac{m_i}{\sum_i m_i} = \frac{n_i M_i}{\sum_i n_i M_i},$$

m_i – маса фракції i , тобто сумарна маса макромолекул, які мають ММ = M_i ,

$\sum_i m_i$ – загальна маса полімеру.

Середня ММ полідисперсного полімеру є середньозваженою величиною, внесок в яку кожної з фракцій визначається її ММ та відносною кількістю. Тому для полідисперсного полімера характерні дві середні ММ:

Середньочисельна молекулярна маса, що рівна загальній масі макромолекул, поділений на їх кількість:

$$\bar{M}_n = \sum_i q_{n(i)} M_i = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$$

Середньомасова молекулярна маса:

$$\bar{M}_\omega = \sum_i q_{\omega(i)} M_i = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$$

Приклад:

Зразок полідисперсного полімеру масою 1 г складається з п'яти фракцій. Маса кожної фракції – 0,2 г. Розрахувати \bar{M}_n , \bar{M}_ω .

Дані, що характеризують молекулярно-масовий розподіл полімеру:

<i>i</i>	<i>Номер фракцій</i>				
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
<i>M_i</i>	0,4·10 ⁴	0,8·10 ⁴	2·10 ⁴	6·10 ⁴	10 ⁵
<i>q_ω = m_i/Σm_i</i>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
<i>n_i = m_i/M_i</i>	0,2/0,4·10 ⁴ = 0,5·10 ⁻⁴	0,25·10 ⁻⁴	0,1·10 ⁻⁴	0,033·10 ⁻⁴	0,02·10 ⁻⁴
<i>Σn_i</i>	0,9·10 ⁻⁴				
<i>q_n = n_i/Σn_i</i>	0,056	0,278	0,111	0,037	0,022

Розрахунки за даними таблиці:

$$\bar{M}_n = \sum_i q_{n(i)} M_i = 0,91 \cdot 10^4$$

$$\bar{M}_\omega = \sum_i q_{\omega(i)} M_i = 3,84 \cdot 10^4,$$

тобто $\bar{M}_\omega > \bar{M}_n$.

Це загальне правило для полідисперсних полімерів.

2.1. Функції молекулярно-масового розподілу

Функції молекулярно-масового розподілу поділяють на:

- неперервні,
- дискретні.

Дискретна диференціальна числова функція розподілу виражає залежність числової частки макромолекул від їх молекулярної маси.

Дискретна диференціальна масова функція розподілу виражає залежність масової частки макромолекул від їх молекулярної маси.

Дискретні функції розподілу використовуються при теоретичних розрахунках. Для експериментального вивчення молекулярно-масового розподілу використовують неперервні функції розподілу та криві, що їм відповідають.

Значення *неперервної диференціальної числової функції розподілу* рівне числовій частці макромолекул з молекулярною масою від M до $(M+dM)$ поділений на різницю мас (dM):

$$f_n = \frac{dq_n}{dM}$$

Значення *неперервної диференціальної масової функції розподілу* рівне масовій частці макромолекул з молекулярною масою від M до $(M+dM)$ поділений на різницю мас (dM):

$$f_w = \frac{dq_w}{dM}$$

Неперервні диференціальні числові та масові функції пов'язані між собою, як і відповідні дискретні функції, простим співвідношенням:

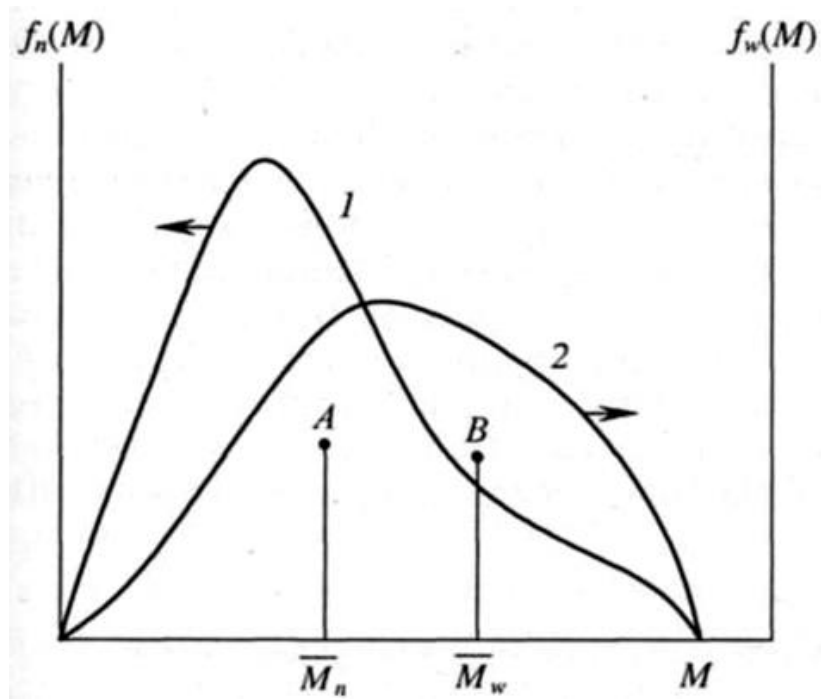
$$\frac{f_w(M)}{f_n(M)} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

Графічною формою функції розподілу є крива ММР полімерів.

Криві диференційного розподілу можуть мати один або декілька піків.

Площі фігур, які обмежені кривими диференціального розподілу та віссю абсцис приймають рівними 1 або 100 %. Геометричний центр ваги цих фігур (точки А і

В) відповідають середньочисельній та середньомасовій молекулярним масам відповідно.



Диференціальні криві числового (1) і масового (2) молекулярно-масових розподілів одного зразка полімеру, що відповідають відповідним неперервним функціям

Розділ 3. СТЕРЕОІЗОМЕРІЯ ПОЛІМЕРІВ

При одному і тому ж хімічному складі мономерних ланок конфігурація, тобто просторове розміщення атомів відрізка ланцюга може суттєво відрізнятись, що відображається на властивостях полімерів.

Розрізняють такі типи ізомерії:

- хімічну,
- геометричну,
- енантіоморфну.

3.1. Хімічна ізомерія

Хімічна ізомерія може бути зумовлена:

- ізомеризацією мономерних ланок в процесі полімеризації;
- різною орієнтацією мономерних ланок в ланцюзі.

Прийнято, що та частина ланки, де знаходяться замісники називається «головою», протилежна – «хвостом».

Способи сполучення мономерних ланок у полімери на прикладі вінілхлориду:

$-\text{CH}_2 - \text{CHX} - \text{CH}_2 - \text{CHX} -$	«голова» до «хвоста»
$-\text{CH}_2 - \text{CHX} - \text{CHX} - \text{CH}_2 -$	«голова» до «голови»
$-\text{CHX} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHX} -$	«хвіст» до «хвоста»

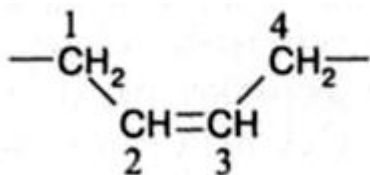
Значно переважає спосіб сполучення «голова» до «хвоста».

Макромолекули, у яких вздовж ланцюга має місце орієнтація ланок одного типу називаються *регулярними*.

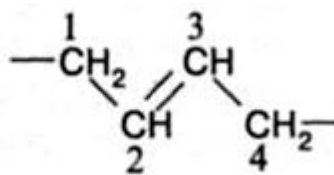
3.2. Геометрична (цис-, транс-) ізомерія полімерів

1,4-Полімеризація дієнів (із приєднанням до основного ланцюга першого та четвертого атомів Карбону) призводить до утворення макромолекул з

ненасиченими зв'язками в головному ланцюгу і до виникнення *цис-*, *транс-* ізомерії.



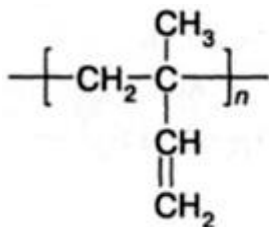
цис-1,4-полібутадієн



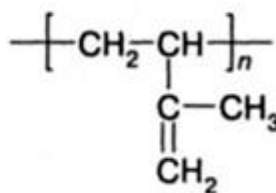
транс-1,4-полібутадієн

Ізомери утворюються в результаті ізомеризації 1,4-бутадієну

При 1,2-полімеризації задіється лише один подвійний зв'язок, а незадіяний у полімеризації другий подвійний зв'язок буде входити до бічної групи. Наприклад, при полімеризації ізопрену утворюються два різні замісники:



1,2-полімеризація



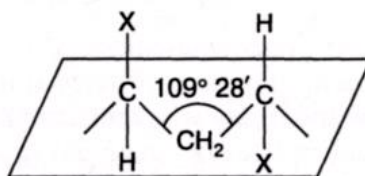
3,4-полімеризація

При полімеризації бутадієну-1,3 утворюються три ізомерні ланки, при полімеризації ізопрену – 4.

3.3. Стереοізомерія

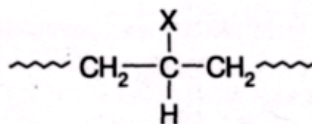
Розглянемо стереοізомерію на прикладі полімерів монозаміщених етиленів.

Кожен з третинних атомів Карбону в макромолекулах таких полімерів є асиметричним, тобто центром просторової ізомерії (стереοцентром). Гранично витягнутий ланцюг має конфігурацію плоского зигзагу. Асиметричний атом Карбону може існувати в двох конфігураціях, при цьому замісник X знаходиться по різні боки площини зигзагу основного ланцюга:



Дві різні конфігурації асиметричного атома Карбону позначаються *r* і *s* або *d* і *l*. Але такі третинні атоми Карбону не виявляють оптичної активності. Для того,

щоб зрозуміти причину такої невідповідності, потрібно нагадати що таке істинна асиметрія і хіральність. Для виявлення оптичної активності асиметричного атома Карбону має значення найближче оточення цього атома. А воно практично однакове в замісників, що є відрізками полімерного ланцюга:



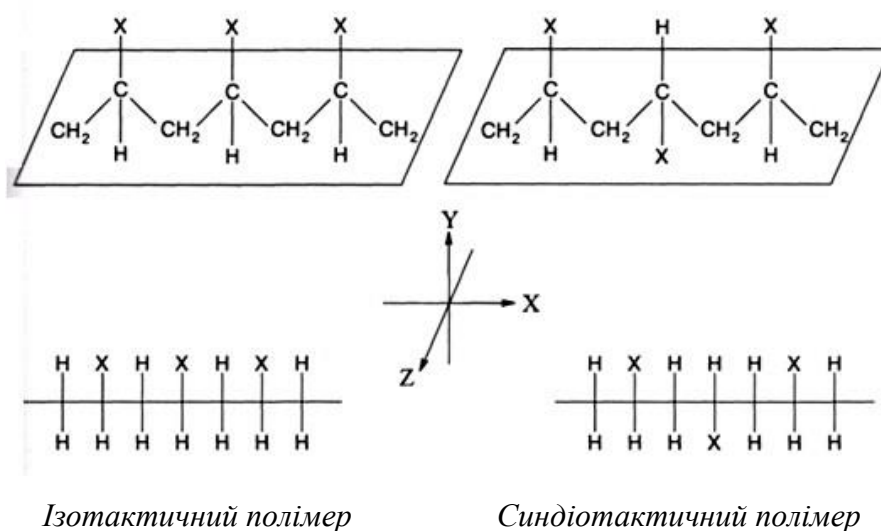
Регулярність у розміщенні асиметричних атомів Карбону в основному ланцюгу визначається таким поняттям як **тактичність**.

Можливі такі два випадки:

1. **Атактичний полімер** (коли *d*- та *l*- атоми розподілені по ланцюгу випадково).
2. **Тактичний полімер**, коли *d*- та *l*- атоми розподілені вздовж ланцюга регулярно, у такі 2 способи:
 - а) **ізотактичний полімер**, у якому асиметричні атоми лише однієї конфігурації. Замісники розміщуються по один бік площини зигзагу,
 - б) **синдіотактичний полімер**, у якому регулярно чергуються *d*- та *l*- конфігурації асиметричних атомів Карбону вздовж ланцюга, замісники розміщені по обидва боки від площини зигзагу, регулярно чергуючись.

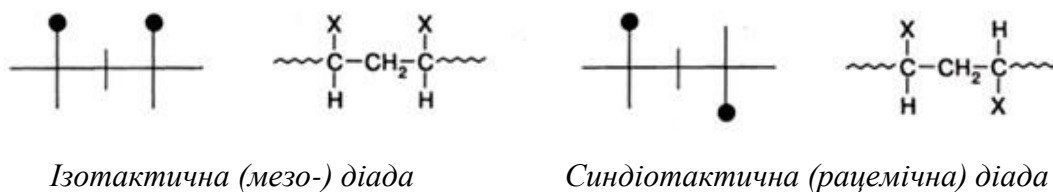
Полімери з тактичною будовою називаються **стереорегулярними**.

Конфігурацію макромолекули часто зображують проекціями Фішера. Припустимо, макромолекула лежить в площині *XZ* в декартовій системі координат *XYZ*. Тоді проекції Фішера зображуються прямими лініями на площині *XY*.



Кількісно стереоізомерія мономерних ланок з одним стереоцентром, наприклад, у полімері $(-\text{CH}_2-\text{CHX}-)_n$, може бути охарактеризована через відносний вміст діад та тріад певної конфігурації.

Умовне позначення діад:

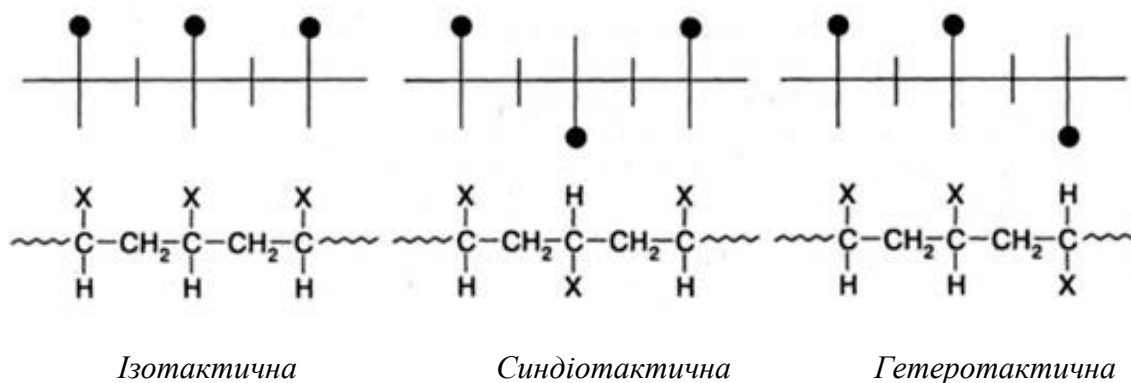


Частки діад

m

r

Умовне позначення тріад:



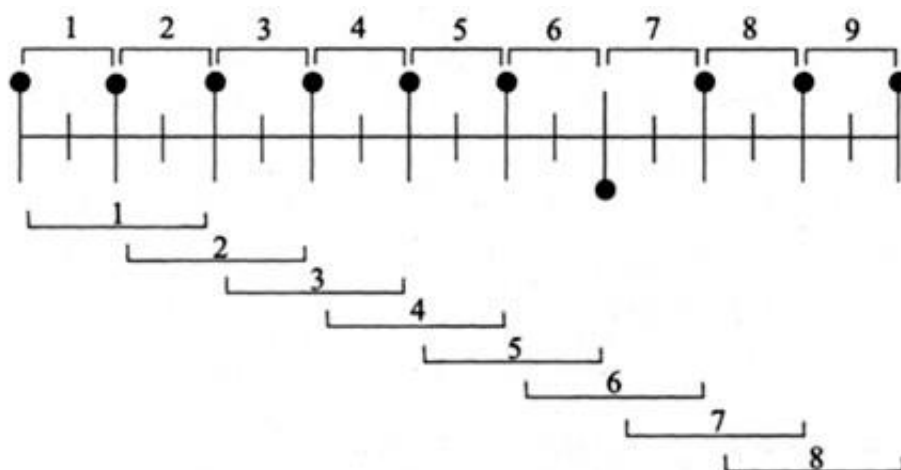
Частки тріад

mm

rr

mr

Розглянемо приклад розрахунку діадного та тріадного складу відрізка ланцюга полімеру:



10 мономерних ланок утворюють 9 діад і 8 тріад.

Діади: 7 мезо-, 2 рацемічні.

Їх частки становлять:

$$(m) = 7/9; (r) = 2/9;$$

$$(m) + (r) = 1.$$

Тріади: 5 ізотактичних; 2 гетеротактичних; 1 синдіотактична.

Їх частки становлять:

$$(mm) = 5/8; (mr) = 1/4; (rr) = 1/8;$$

$$(mm) + (mr) + (rr) = 1.$$

Співвідношення часток діад та тріад:

$$(m) = (mm) + 0,5(mr)$$

$$(r) = (rr) + 0,5(mr)$$

Такі співвідношення строго виконуються лише для ланцюгів з великою кількістю ланок. А для ланцюгів з невеликою кількістю ланок є відносними.

Полімер є стереорегулярним при:

$$(m) = (mm) = 1 - \text{ізотактичний}$$

$$(r) = (rr) = 1 - \text{синдіотактичний полімер}$$

Для атактичного полімеру характерно:

$$(m) = (r) = 0,5;$$

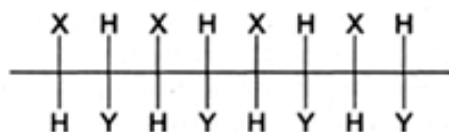
$$(mm) = (rr) = 0,25, (mr) = 0,5.$$

У випадку полімерів 1,2-дизаміщених етиленів $\text{CHX} = \text{CHY}$ в основному ланцюзі макромолекули присутні два типи стереоцентрів, тому поняття тактичності замінюється поняттям **дитактичність**.

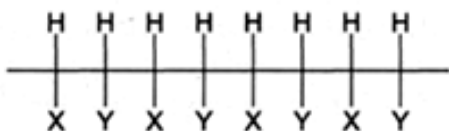
Диізотактичні макромолекули дитактичних полімерів мають дві стереоізомерних форми:

- *треодиізотактичні* макромолекули, що мають протилежну конфігурацію асиметричних атомів мономерної ланки,
- *еритродиізотактичні* макромолекули, які мають однакову конфігурацію обох асиметричних атомів мономерної ланки.

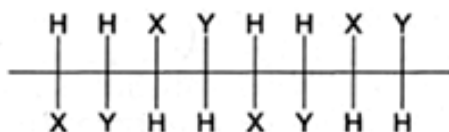
В *дисиндіотактичному* полімері має місце синдіотактичне розташування однакових замісників, тобто регулярне чергування конфігурацій асиметричних атомів з однаковими замісниками.



треодиізотактичний



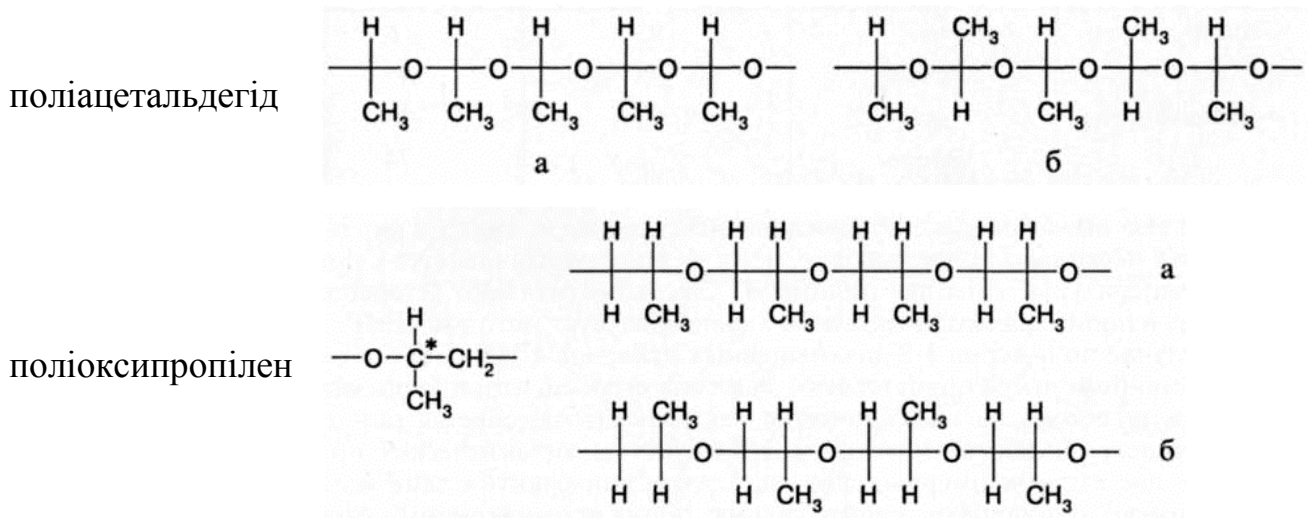
еритродиізотактичний



дисиндіотактичний

Гетероланцюгові полімери. У деяких гетероланцюгових полімерах (поліацетальдегід, поліоксипропілен) також можуть виникнути стереоізомерні структури:

- ізотактична (а),
- синдіотактична (б).



У випадку поліацетальдегіду структури подібні до розглянутих раніше, тобто містять псевдоасиметричні атоми Карбону.

У випадку поліоксипропілену асиметричний атом Карбону має різне найближче оточення, тому є хіральним.

Ізомерія мономерних ланок макромолекул дуже впливає на властивості полімерів. Зокрема, стереорегулярна структура впливає на здатність полімеру до кристалізації. Різниця у властивостях кристалічних і аморфних полімерів настільки велика, що можна говорити про якісно різні матеріали.

Наприклад, поліпропілен:

- *атактичний* поліпропілен є м'яким матеріалом, застосовується як добавка до покриттів, тощо;
- *ізотактичний* кристалічний поліпропілен – високоплавкий, міцний матеріал, який широко використовується для виготовлення волокон і як пластик;
- *сіндіотактичний* поліпропілен є кристалічним, але його температура плавлення низька (приблизно 20° С), що утруднює його використання.

Розділ 4. ФІЗИКА МАКРОМОЛЕКУЛ

4.1. Гнучкість ланцюга

Розрізняють 2 види гнучкості:

1. Термодинамічна (або статична).
2. Кінетична (або динамічна).

Термодинамічна гнучкість є рівноважною, вона визначається хімічною будовою макромолекул та реалізується в результаті теплового руху відрізків ланцюга. У розчинах макромолекули здійснюють тепловий рух через:

- макроброунівський та
- мікроброунівський рух.

У випадку макроброунівського руху молекули відбувається рух цілої молекули, а при мікроброунівському – переміщуються окремі кінетично незалежні ділянки ланцюга, їх називають **сегменти**.

Мікроброунівський рух здійснюється за рахунок зіткнень окремих сегментів макромолекули з іншими сегментами, або з молекулами розчинника, що приводить до вигинання макромолекули. Такі багаторазові вигинання макромолекули приводять до згортання її у клубок.

Кінетична гнучкість характеризує швидкість конформаційних переходів, тобто час, що необхідний для зміни локальних конформацій.

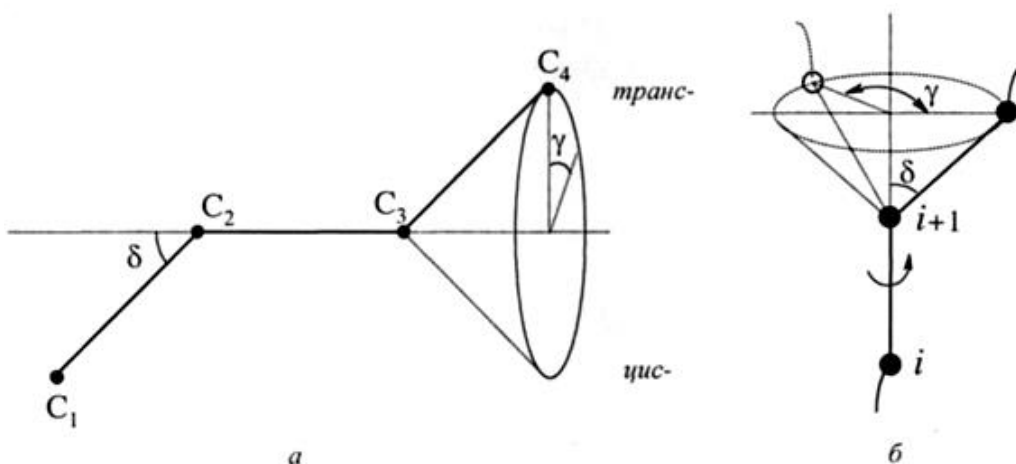
4.2. Механізми термодинамічної гнучкості

- Для гнучколанцюгових полімерів.
- Для жорстколанцюгових полімерів.

4.2.1. Поворотно-ізомерний механізм гнучкості ланцюга.

До гнучколанцюгових належать поліолефіни, більшість полімерів вінілових та вінілдієнових мономерів $-(CH_2-CHX)-$, де X – замісник біля основного ланцюга. Гнучкість таких полімерів обумовлена можливістю вільного обертання навколо одинарних C – C зв'язків основного ланцюга.

Розглянемо деталі цього механізму на прикладі *n*-бутану, який можна представити як фрагмент ланцюга поліетилену.

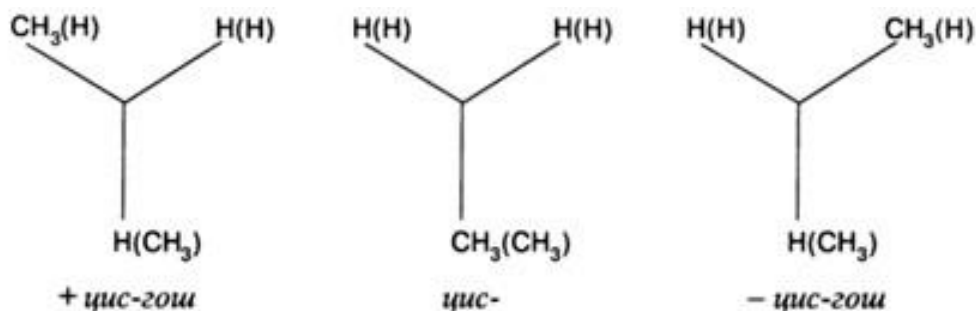


Обертання навколо зв'язку $C_2 - C_3$ в *n*-бутану (а) та в карболанцюговому полімері (б)

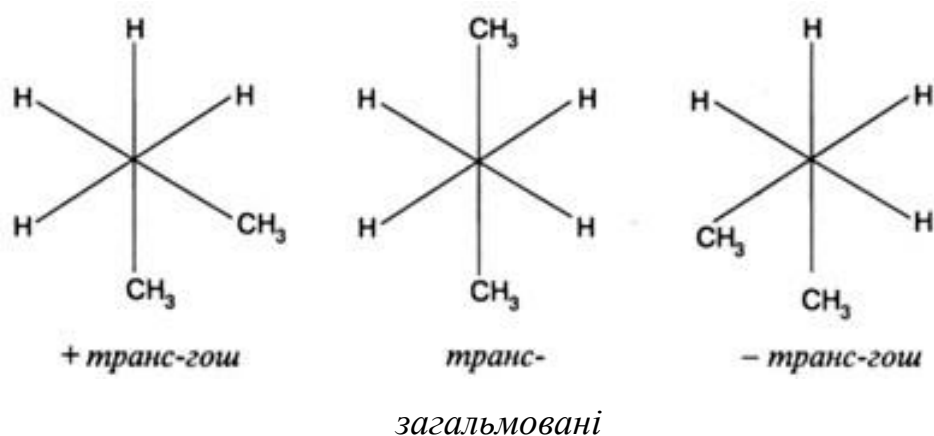
При обертанні зв'язку $C_1 - C_2$ або $C_3 - C_4$ описується конус із твірною, що напрямлена під кутом δ до осі обертання. Кут δ є доповнюючим до валентного, тобто $\delta = \pi - 109^\circ$.

При обертанні зв'язку $C_3 - C_4$ атом C_4 описує коло, в площині якої лежить кут обертання γ , що відраховується від *транс*-положення. Відстань між кінцевими атомами C_1 і C_4 при обертанні змінюється і становить 0,2 нм для *цис*-форми і 0,38 нм для *транс*-форми. Оскільки радіуси Ван-дер-Ваальса метильної групи приблизно рівні 0,2 нм, то для *цис*-форми виникає стеричне напруження. В цьому випадку обертання навколо зв'язку $C_2 - C_3$ не буде вільним. Внаслідок взаємного відштовхування замісників у *цис*-положенні виникають потенціальні бар'єри обертання.

Розглянемо проєкції Ньюмена для *n*-бутану.



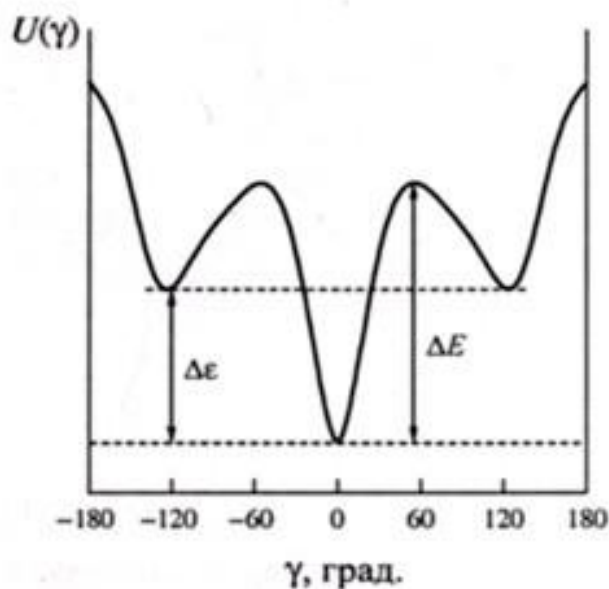
затінені



Якщо дивитися уздовж осі зв'язку $C_3 - C_2$, то при обертанні зв'язку $C_3 - C_4$ можливі такі конформації:

- *затінені*, коли проекції зв'язків на площину збігаються (*цис-* і *цис-гош*),
- *загальмовані* (*транс-* і *транс-гош*)

При обертанні навколо зв'язку $C_2 - C_3$ потенціальна енергія системи періодично змінюється – загальмованим конформаціям відповідають мінімуми енергії, а затіненым – максимуми.

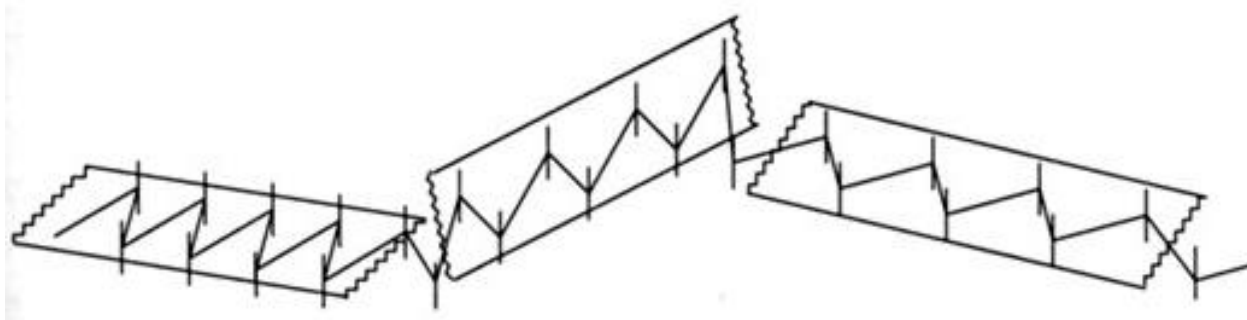


Залежність потенціальної енергії *n*-бутану
від внутрішнього кута обертання

Найбільш глибокий мінімум відповідає *транс*-конформації, від якої відраховується кут γ . При обертанні за годинниковою стрілкою *гош*-конформації приписується знак «+», при обертанні проти годинникової стрілки – знак «-».

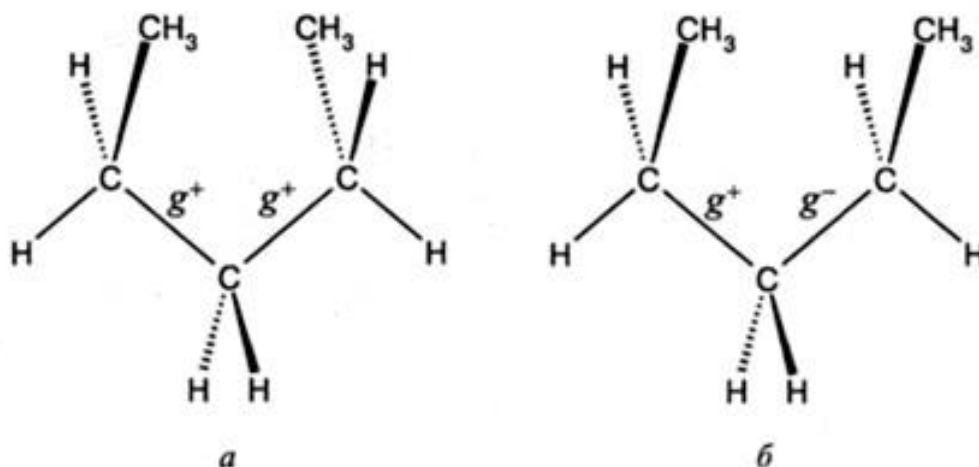
Різниця між максимальною енергією, що відповідає *цис*-конформації та мінімальною енергією, що відповідає *транс*-конформації в *n*-бутані є настільки великою, що повне вільне обертання навколо зв'язку $C_2 - C_3$ є неможливим. Молекула буде знаходитись в одній із загальмованих конформацій з мінімальним значенням енергії (*транс*-, \pm *транс-гош*). Енергії цих конформацій відрізняються лишень на $\Delta\varepsilon = 2,5$ кДж/моль а потенціальні бар'єри, які їх розділяють $\Delta E \sim 14$ кДж/моль, є відносно невеликі. Потенціальні бар'єри загальмованого обертання називаються *потенціалами гальмування*.

Уявлення про конформаційну ізомерію молекул алканів переніс на макромолекули Михайло Волькенштейн у 1950-тих р. р. Він вперше запропонував *поворотно-ізомерну модель полімерного ланцюга*. У цій моделі загальмоване обертання навколо зв'язків основного ланцюга здійснюється дискретно, в результаті чого фіксуються загальмовані конформації (*транс*- і \pm *транс-гош*). Конформацією з найменшою енергією є плоский зигзаг основного ланцюга, який відповідає *транс*-конформації; ($\gamma = 0$). Обертання навколо будь-якого σ -зв'язку основного ланцюга приведе до злому плоскої стрічки в тому місці, де $\gamma \neq 0$. Сукупність таких зламів викличе згортання ланцюга у клубок.



Перша макроскопічна модель – *пружна плоска стрічка*

У випадку макромолекул, потенціальні бар'єри внутрішнього обертання зв'язків є залежними від стану сусідніх зв'язків (кутів їх обертання). Найбільш значимим ефектом при цьому є заборона на *гош*-повороти протилежного знаку для сусідніх зв'язків, так званий «*пентановий ефект*»:



При g^+ і g^- поворотах кінцеві метильні групи знаходяться по один бік площини, у якій лежать два внутрішні С – С зв'язки ($C_2 - C_3$ і $C_3 - C_4$) і на достатньо близькій відстані одна від одної, яка становить 0,25 нм. Оскільки радіус Ван-дер-Ваальса метильної групи дорівнює 0,2 нм, то при зближенні метильних груп стеричне відштовхування повинно виникати на відстанях, менших 0,4 нм, і для g^+ і g^- конформацій *n*-пентану воно повинно бути досить значним.

У випадку стереорегулярних, ізотактичних полімерів найбільш енергетично вигідною конформацією буде спіраль, для якої найменшим є відштовхування замісників в ізотріадах ланок.

4.2.2. Термодинамічний сегмент Куна

В реальних макромолекулах повне вільне обертання навколо одного зв'язку у більшості випадків неможливе. Але послідовність декількох зв'язків забезпечує повну свободу орієнтації. Тобто кінетичну незалежність зв'язаних цими зв'язками відрізків ланцюга.

Будь-який реальний ланцюг так званого гнучкого ланцюгового полімеру умовно можна представити як послідовність кінетично незалежних відрізків ланцюга, які називаються *сегментами*. Чим гнучкішим є ланцюг, тим меншою є довжина сегмента, і навпаки. Звідси випливає, що довжина сегмента характеризує термодинамічну гнучкість ланцюга, тому його ще називають *термодинамічним сегментом Куна*.

Довжина термодинамічного сегменту Куна визначається з наступних співвідношень:

$$L = Z \times A = N \times d$$

L – контурна довжина ланцюга,

Z – кількість сегментів Куна в макромолекулі, $Z = n/n^*$,

A – довжина термодинамічного сегменту Куна,

N – кількість зв'язків у ланцюгові,

d – довжина зв'язків,

n – кількість мономерних ланок у макромолекулі,

n^* – кількість мономерних ланок у сегменті.

$$\bar{h}^2 = Z \times A^2$$

\bar{h}^2 – квадрат середньої відстані між кінцями ланцюга, визначається методами віскозиметрії, седиментації та світлорозсіювання.

Звідси, **довжина термодинамічного сегменту Куна:**

$$A = \frac{\bar{h}^2}{N \times d}$$

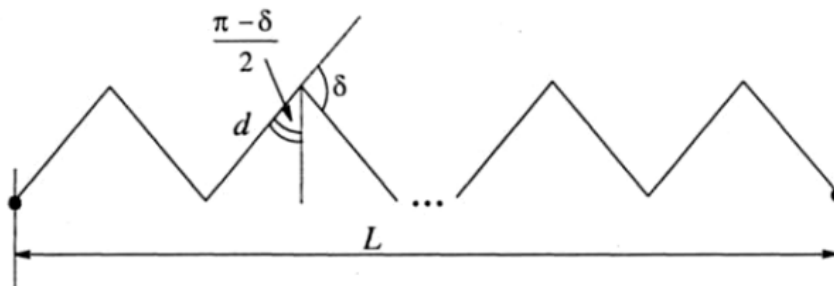
Контурна довжина ланцюга полімерів вінілових мономерів визначається за формулою:

$$L = 2 \cdot n \cdot d \cdot \sin \frac{\pi - \delta}{2},$$

n – кількість мономерних ланок у макромолекулі,

d – довжина С – С зв'язків,

δ – кут, додатковий до валентного.



Різниця енергій $\Delta\varepsilon$ між мінімумами на кривій залежності внутрішньої енергії від кута обертання визначає *термодинамічну (статичну) гнучкість* макромолекули, тобто ймовірність реалізації певних конформацій (напр., витягнутих чи скручених), розмірів та форм макромолекули або її частини (термодинамічного сегмента).

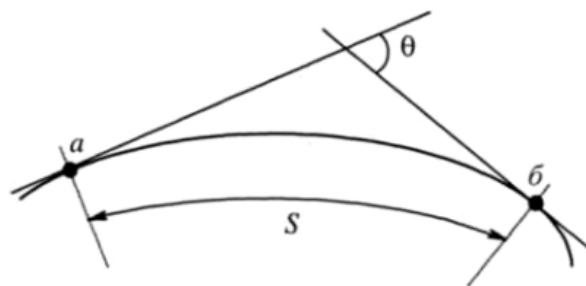
Величини енергетичних бар'єрів ΔE визначають кінетичну (динамічну) гнучкість макромолекули, тобто швидкість переходу з однієї конформації в іншу. Величини енергетичних бар'єрів залежать від розмірів та будови бічних радикалів біля головного ланцюга. Чим масивнішими є ці радикали, тим вищими будуть енергетичні бар'єри.

Конформація макромолекул може змінюватись також під дією зовнішньої сили (напр., при розтягуванні). Податливість макромолекул до таких деформацій характеризується *кінетичною гнучкістю*. При дуже малих значеннях гнучкості, наприклад, у випадку драбинчастих полімерів або у випадку наявності водневих чи інших зв'язків вздовж ланцюга внутрішнє обертання зводиться лише до незначних крутильних коливань мономерних ланок одна відносно одної. Цьому відповідає перша макроскопічна модель – *пружна плоска стрічка*.

4.2.3. Механізм термодинамічної гнучкості.

Механізм термодинамічної гнучкості *реалізується у випадку жорстколанцюгових полімерів з рівномірною гнучкістю*. До них належать двотяжні полімери, наприклад, подвійна спіраль ДНК. Загальною причиною рівномірної гнучкості є незначна, в межах декількох градусів, деформація валентних кутів, а також малі (до 3 %) коливання довжин зв'язків. Ця гнучкість невелика, проте, завдяки їй досить віддалені відрізки ланцюга можуть орієнтуватися незалежно.

Розглядаємо *макроскопічну модель, яка називається «металевий дріт»*.



Короткий відрізок дроту не має зламів, а його кривизна незначна, практично не помітна на око. Проте довгий відрізок дроту мимовільно приймає форму неупорядкованої спіралі. Такий вид гнучкості називається **персистентна гнучкість**, кількісною характеристикою якої є **персистентна довжина \tilde{l}** , яка визначається з формули:

$$\cos \theta = e^{-S/\tilde{l}}$$

θ – кут між дотичними до кінців відрізка ланцюга, що характеризує його вигинання,

S – контурна довжина ланцюга.

Аналіз формули призводить до наступних висновків. Якщо персистентна довжина значно перевищує контурну довжину $\tilde{l} \gg S$, то $\cos \theta \rightarrow 1$, а кут $\theta \rightarrow 180^\circ$, отже, полімер буде нагадувати стержень. Якщо ж контурна довжина набагато більша за персистентну довжину $\tilde{l} \ll S$, то $\cos \theta \rightarrow 0$, що відповідає неупорядкованому викривленню ланцюга (згортання полімеру в клубок). У даному випадку $\cos \theta$ може набувати будь-яких значень – позитивних і негативних. Оскільки жодна з конформацій не має переваг, то середнє значення $\cos \theta$ рівне нулю.

Строго доведено, що довжина термодинамічного сегменту Куна пов'язана з персистентною довжиною співвідношенням:

$$A = 2\tilde{l}$$

4.2.4. Зв'язок гнучкості макромолекул з їх хімічною будовою

Довжина сегменту Куна характеризує термодинамічну гнучкість ланцюга, тобто чим вона більша, тим гіршою є гнучкість.

Найбільшу гнучкість мають гетероланцюги, що містять у своєму складі атоми Сульфуру та Оксигену. Причиною гнучкості таких ланцюгів є вільне обертання навколо зв'язків цих атомів, які не мають біля себе замісників. Причиною великої гнучкості полімерів дієнів, у порівнянні з полімерами вінілових мономерів, є більша свобода обертання навколо зв'язків, що є сусідніми біля подвійних.

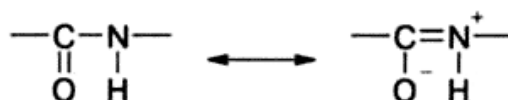
Полімери	Будова ланцюга	Сегмент Куна, нм
Полісилоксани		1,4 – 1,5
Полікарбoksиди		
Полікарбсультіди		
Складні поліефіри		
Полімери дієнів		
Аліфатичні поліаміни		1,7 – 2,0
Полімери вінілових та вініліденових мономерів		1,5 – 4,0
Полімалеїніміни		4,0
Целюлоза та її похідні		10,0 – 20,0
Драбинчасті полісилоксани		20,0 – 30,0
Ароматичні поліаміди: полі- <i>n</i> -бензамід		62,0
полі- <i>n</i> -фенілентерефталамід		50,0
полі- <i>m</i> -феніленізофталамід		5,0
Поліалкілізоціанати (полі- <i>n</i> -бутилізоціанат)		100,0
Поліарилізоціанати (полі- <i>m</i> -толлізоціанат)		2,0

До зниження гнучкості ланцюга приводять:

- наявність циклів (целюлоза та її похідні, полі-*n*-бензаміди).
- спряження атомів, що входять до складу основного ланцюга.

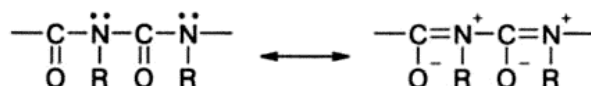
Значення параметрів гнучкості обох класів набагато перевищують ті, що характерні для полімерів вінілових мономерів. Але наявність циклів в ланцюгу не завжди приводить до суттєвого зниження гнучкості, що можна пояснити наявністю гнучких містків між циклами або відсутністю спряження між ними. Наприклад, полі-*n*-фенілентерефталамід має значно жорсткіший ланцюг в порівнянні із відповідним йому *мета*-полімером, що пояснюється більшою енергією спряження в ланцюгу у випадку *пара*-полімеру, через що обертання навколо зв'язків ланцюга стає енергетично не вигідним.

Ще більш яскраво ефекти спряження проявляються в поліалкіл- (арил-) ізоціанатах, що пояснюється утрудненим обертанням навколо CN-зв'язку амідної групи, мезомерна структура якої:



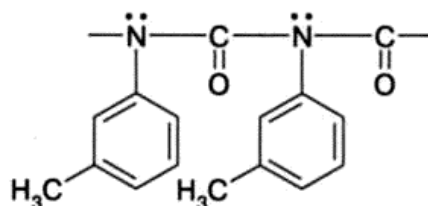
Тут має місце *p,π*-спряження.

Полі-*n*-бутилізоціанат має один з найбільш жорстких ланцюгів, оскільки він утворений амідними зв'язками, спряженими між собою. У разі *p,π*-спряження цей ефект найбільш наочно може бути виражений мезомерними (резонансними) структурами:



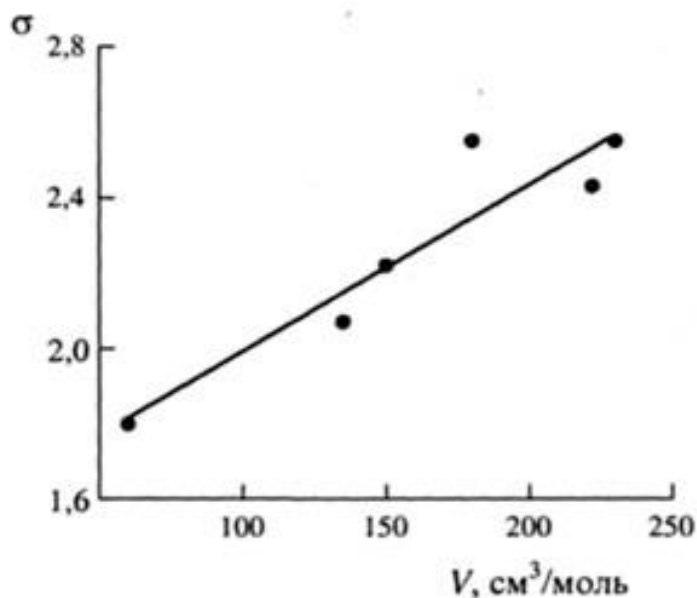
Наявність спряження і подвійних зв'язків між атомами ланцюга перешкоджає обертанням навколо будь-якого зв'язку.

У випадку полі-*m*-толілізоціанату в основному ланцюзі цього полімеру спряження відсутнє, оскільки більш енергетично вигідні є *p,π*-спряження неподіленої електронної пари атомів Нітрогену з ароматичним замісником. Тому обертання навколо зв'язків основного ланцюга є досить вільним:



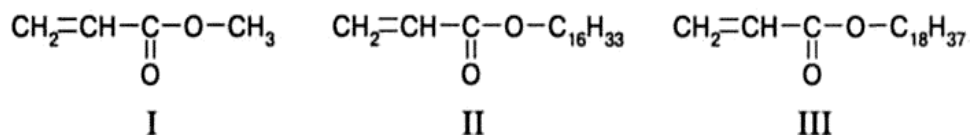
4.2.5. Вплив замісників

Порівняно з будовою та хімічним складом основного ланцюга замісники виявляють менший вплив на гнучкість ланцюга, але як видно з графіка залежності гнучкості поліметакрилатів від молярного об'єму замісників, збільшення молярного об'єму замісників веде до закономірного зростання жорсткості ланцюга.



Залежність гнучкості поліметакрилатів від молярного об'єму замісників

При переході від поліметіл- (I) до поліцетил- (II) і поліоктил- (III) акрилатів довжина сегменту Куна зростає від 2 до 5–6 нм, при цьому об'єм замісника зростає на порядок.



Розділ 5. РОЗЧИНИ ПОЛІМЕРІВ

ВМС не існують в газоподібному стані, тому інформацію про їх молекулярні параметри, такі як молекулярно-масові характеристики, розміри, конформаційні типи можна отримати лише при вивченні розчинів цих речовин. Крім того багато полімерів використовують або переробляють у розчиненому вигляді. Ряд полімерів спеціально вводяться для регулювання в'язкості або отримання гелю в нафтохімічній, фармацевтичній та інших галузях.

5.1. Природа розчинів полімерів

Оскільки розміри макромолекул близькі до розмірів колоїдних частинок, а розчини полімерів виявляють властивості колоїдних золів (ефект Тендаля, сповільнена дифузія, тощо), тому довгий час вважали, що розчини полімерів є колоїдними розчинами. Наприкінці 30-х р. р. минулого століття було доведено, що розчини полімерів є істинними розчинами.

Ознаки істинних розчинів як молекулярно-дисперсних систем:

- самочинність утворення;
- термодинамічна стійкість;
- рівноважність;
- незмінність концентрації з часом;
- однофазність і гомогенність.

Доказом термодинамічної стійкості системи є її підпорядкування правилу фаз Гіббса, як основному закону рівноваги гетерогенних систем.

Правило фаз Гіббса для конденсованих систем:

$$\Phi + C = K + 1$$

Φ – кількість фаз,

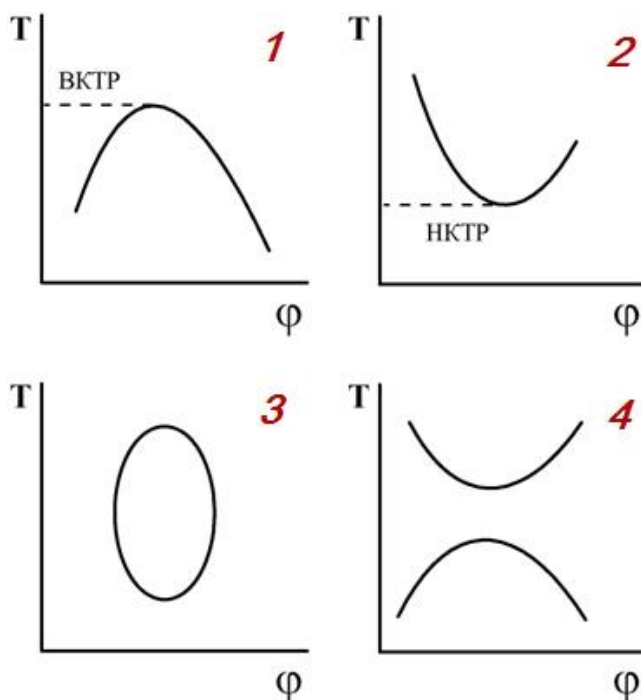
K – кількість компонентів,

C – кількість ступенів свободи, *тобто* кількість змінних, які визначають стан системи і які можна довільно змінювати, не змінюючи кількості фаз.

Графічним виразом правила фаз Гіббса є діаграма стану, яка для

двохкомпонентних систем має вигляд кривої розчинності в координатах «температура – склад».

Типи фазових діаграм



Фазові діаграми систем **полімер – розчинник**

1-й тип діаграм характеризується *верхньою критичною температурою розчинності* (ВКТР), вище якої не спостерігається розшарування у системі, а концентрація, що їй відповідає називається *критичною концентрацією*. Наприклад, система полістирол – циклогексан.

2-й тип діаграм характеризується *нижньою критичною температурою розчинності* (НКТР), тобто максимальною температурою, нижче якої при будь-якій концентрації не спостерігається розшарування. Наприклад, система поліметилацетат – вода.

3-й тип діаграм. Для деяких систем полімер – розчинник, наприклад, поліпропілен оксид – вода, характерні замкнені криві розчинності з НКТР та ВКТР (ВКТР > НКТР). НКТР, що лежить нижче температури кипіння розчинника, характерна для розчинів, компоненти яких сильно взаємодіють між собою, наприклад, коли між молекулами розчинника і розчиненої речовини виникають

водневі зв'язки. При нагріванні тепловий рух руйнує ці зв'язки і взаємна змішуваність погіршується, відбувається розшарування.

4-й тип діаграм. Для цих систем НКТР > ВКТР, а також вища температури кипіння розчинника, але **нижча** критичної температури переходу рідина – пара для розчинника. Така НКТР називається точкою Роулінсона. Вона спостерігається у випадку, якщо компоненти розчину ідентичні за своєю хімічною будовою, але сильно відрізняються за розмірами. Розшарування системи зумовлене великою різницею термічних коефіцієнтів розширення компонентів. При підвищенні температури, розчинник намагається розширитися сильніше ніж полімер, але перебуваючи в розчині, не може цього зробити. Тобто розчинник знаходиться у більш стисненому стані, його молекули зазнають асоціації, як і молекули полімеру, викликаючи фазове розділення системи. Приклад: розчини поліетилену в алканах.

Можливість застосування правила фаз до систем полімер – розчинник доводить, що це термодинамічно стійкі зворотні системи, а розчини полімерів є істинними. Але через велику різницю в розмірах молекул полімеру рівновага встановлюється повільно (тижні чи місяці). Така рівновага залежить від:

- природи полімеру і розчинника;
- молекулярної маси та концентрації полімеру.

5.2. Особливості процесу розчинення полімеру

Для полімерів першою стадією розчинення є **набухання** – процес поглинання полімером низькомолекулярної рідини, що супроводжується збільшенням маси й об'єму полімеру, а також зміною конформації його макромолекул.

Набухання обумовлене:

- великою різницею у розмірах, а отже і різницею у швидкостях дифузії молекул полімеру та розчинника,
- сильною міжмолекулярною взаємодією. При контакті полімеру з розчинником більш рухливі малі молекули розчинника потрапляють у фазу

полімеру, не порушуючи суцільності полімерного тіла. Полімер, що набух, є розчином низькомолекулярної речовини в полімері.

Якщо розчинення полімеру зупиниться на стадії набухання, утворюються *драгли* (обмежене набухання).

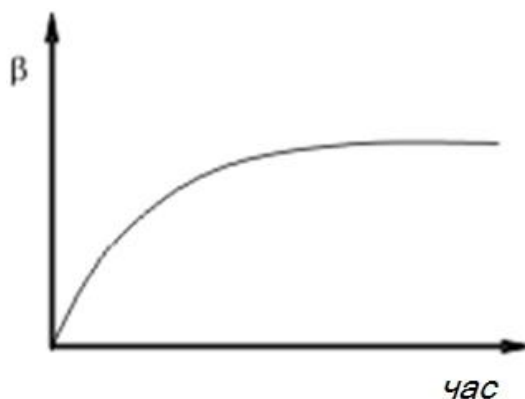
Здатність полімерів до набухання характеризується **ступенем набухання β** . Його визначають, як кількість поглинутої рідини одиницею маси (об'єму) полімеру:

$$\beta = \frac{m - m_0}{m_0}, \text{ або } \beta = \frac{V - V_0}{V_0},$$

m_0, V_0 – маса та об'єм вихідного полімеру,

m, V – маса та об'єм набухлого полімеру.

Для полімерів лінійної будови при зміні умов (температура, концентрація) обмежене набухання може перейти в необмежене, тобто розчинення полімеру. Макромолекули починають дифундувати в розчинник до утворення гомогенного розчину.



Залежність ступеня набухання від часу

Оскільки розчини полімерів є істинними, їх утворення супроводжується зменшенням ізобарно-ізотермічного потенціалу:

$$\Delta G = (G_{р-ну} - \Sigma G_{комп.}) < 0$$

$G_{р-ну}$ – ізобарно-ізотермічний потенціал розчину;

$\Sigma G_{комп.}$ – сума ізобарно-ізотермічних потенціалів компонентів до розчинення.

Зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу визначається з формули:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S,$$

де зміну ентальпії та зміну ентропії можна виразити як:

$$\Delta H = H_{p-ny} - \Sigma H_{комп.} \quad \text{та} \quad \Delta S = S_{p-ny} - \Sigma S_{комп.},$$

Звідси, *умови самочинного розчинення* є наступними:

Знак зміни функції			Можливість / неможливість самочинного розчинення
ΔH	ΔS	ΔG	
-	+	-	Можливе при будь-якій температурі. <i>Процес екзотермічний</i>
-	-	\pm	Можливе при умові $ \Delta H > T \cdot \Delta S $ (низькі температури). <i>Процес екзотермічний</i>
+	+	\pm	Можливе при умові $ \Delta H < T \cdot \Delta S $ (високі температури). <i>Процес ендотермічний</i>
0	+	-	Можливе при будь-якій температурі. <i>Процес атермічний</i>
+	-	+	Неможливе при будь-якій температурі

5.3. Особливості термодинамічної поведінки макромолекул у розчині

Розчинення полімеру відбувається самочинно, якщо є спорідненість між компонентами розчину. Термодинамічним критерієм такої спорідненості є негативні значення зміни вільної енергії ($\Delta G < 0$) та зміни хімічного потенціалу ($\Delta \mu < 0$).

Чим більшим є абсолютне значення змін цих величин, тим більшою буде термодинамічна спорідненість між компонентами. За величиною термодинамічної спорідненості розчинники поділяються на «*хороші*» і «*погані*».

Найпростішою моделлю «полімер – розчинник» є *ідеальний розчин*, при утворенні якого не виділяється і не поглинається тепло, а об'єм розчину рівний сумі об'ємів компонентів. Тобто ентальпія і об'єм є адитивними властивостями такої системи (значення величини дорівнює сумі значень складових цієї величини).

Відхилення від ідеального стану (наприклад, від законів Рауля)

I. *Розчини з позитивним відхиленням* від ідеального характеризуються

більшим парціальним тиском розчинника над розчином, ніж в ідеальному. При цьому компоненти змішуються гірше, ніж в ідеальному розчині (**розчинник «поганий»**). Молекули розчинника більше переходять у газоподібну фазу, а розчинена речовина перебуває в асоційованому стані.

II. Негативні відхилення від законів Рауля, коли парціальний тиск менший ніж ідеальний. Компоненти взаємодіють краще, ніж в ідеальному розчині, їх спорідненість є вищою. Кількість молекул розчинника в газовій фазі є меншою (**розчинник «хороший»**).

III. Коли поведінка реального розчину немає відхилення від законів Рауля, то у цьому випадку розчинник називають **Θ -розчинником**.

Для опису фізико-хімічної і термодинамічної поведінки розчинів використовують **рівняння стану**.

Для ідеального розчину рівняння стану описується рівнянням Вант-Гоффа:

$$\pi = \frac{RTC}{M}$$

π – осмотичний тиск розчину,

R – універсальна газова стала,

T – абсолютна температура,

C – концентрація розчину,

M – молекулярна маса розчиненої речовини.

Для розчину полімеру рівняння стану пов'язує осмотичний тиск (або іншу колігативну властивість) з температурою, концентрацією та індивідуальними характеристиками компонентів.

Рівняння стану полімерного розчину:

$$\frac{\pi}{C_2} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT\rho_1}{M_1\rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) C_2$$

π – осмотичний тиск розчину полімеру,

C_2 – концентрація полімеру в розчині,

ρ_1, ρ_2, M_1, M_2 – відповідно, густини та молекулярні маси розчинника і полімера,

χ – безрозмірний параметр, який враховує вільну енергію взаємодії

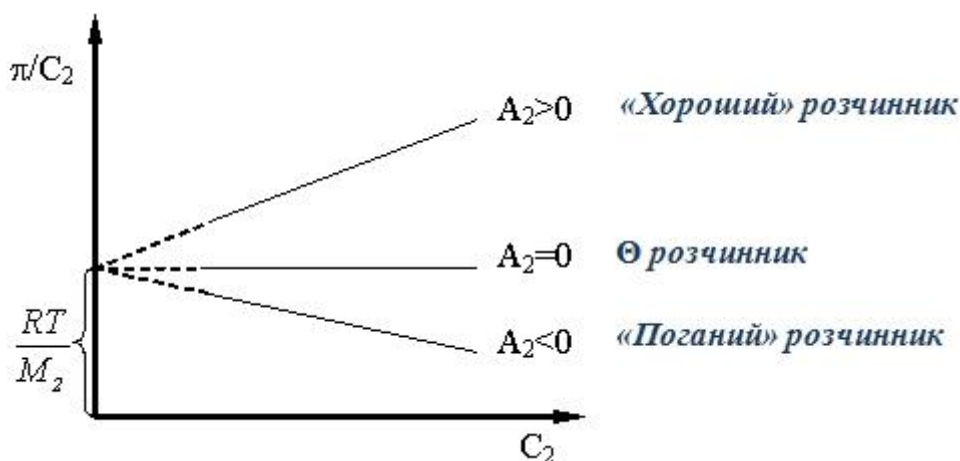
Загальний вигляд рівняння стану полімерного розчину:

$$\frac{\pi}{C} = RT(A_1 + A_2C)$$

A_1 , A_2 – віріальні коефіцієнти, які характеризують взаємодію молекул у системі та залежать від температури:

$$A_1 = \frac{1}{M_2}, \quad A_2 = \frac{\rho_1}{M_1\rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right)$$

Віріальний коефіцієнт A_2 враховує відхилення полімерного розчину від ідеального. Його визначають як тангенс кута нахилу залежності приведенного осмотичного тиску від концентрації.



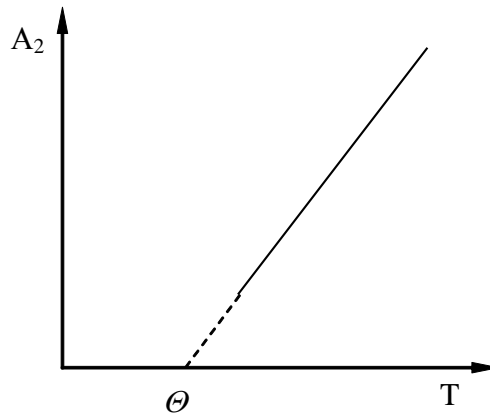
Типові залежності приведенного осмотичного тиску від концентрації розчину

Коефіцієнт A_2 суттєво залежить від природи розчинника і тому може бути критерієм його якості. В «хороших» розчинниках $A_2 > 0$, в «поганих» – $A_2 < 0$. Якщо $A_2 = 0$ (у Θ -розчинниках), то рівняння стану полімерного розчину перетворюється у рівняння Вант-Гоффа, а поведінка реального розчину полімеру підпорядковується законам для ідеальних розчинів.

Для системи «полімер – розчинник» якість вибраного розчинника залежить від температури. Розчин формально підпорядковується закону Вант-Гоффа при Θ -температурі. Відхилення від неї приводить до погіршення чи покращення якості розчинника.

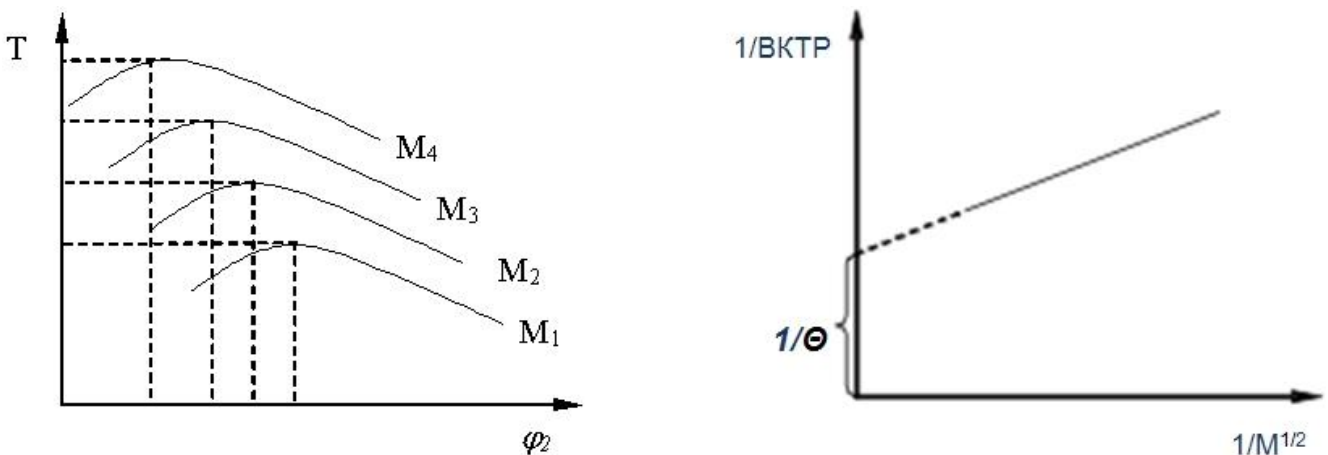
Способи визначення Θ -температури

Перший спосіб: методом екстраполяції залежності A_2 від температури до нульового значення A_2 .



Залежність віріального коефіцієнта A_2 від температури

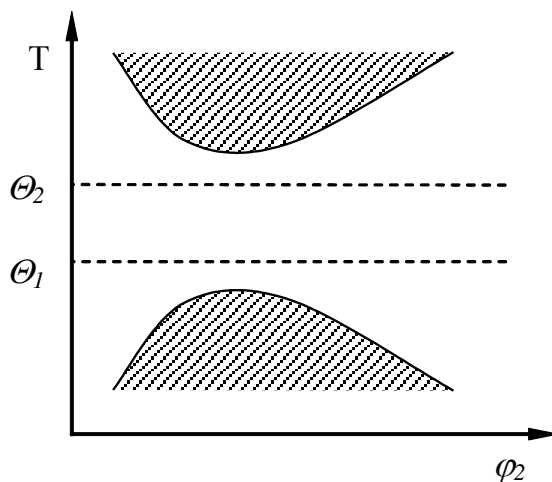
Другий спосіб: з аналізу фазових діаграм для фракцій полімера з різною молекулярною масою. Як приклад розглянемо діаграми з ВКТР для полімергомологів з $M_1 < M_2 < M_3 < M_4$. При зростанні молекулярної маси полімеру підвищується ВКТР та зменшується відповідна їй критична концентрація розчину. Θ -температуру визначають як критичну температуру розчинення полімеру з безконечно великою молекулярною масою. Для цього будують графічні залежності $1/V_{КТР}$ від $1/\sqrt{M}$. Екстраполяцією лінійної залежності до осі ординат знаходять значення $1/\Theta$.



Фазові діаграми для полімергомологів

Аналогічно визначають Θ -температуру для систем з НКТР.

Для систем, що характеризуються, як ВКТР так і НКТР є два значення Θ -температур: Θ_1 і Θ_2 . В інтервалі від Θ_1 до Θ_2 розчинник вважається «хорошим», а при температурах нижче Θ_1 та вище Θ_2 – «поганим».



5.4. Незбурені розміри та оцінка гнучкості полімерного ланцюга

Як приклад розглянемо стан індивідуальної макромолекули в Θ -умовах. В цих умовах макромолекулу можна представити як розчин сполучених один з одним сегментів, на які діють осмотичні сили, що прагнуть вирівняти концентрацію сегментів у всьому об'ємі розчину. Осмотичним силам протидіють пружні сили, що перешкоджають виходу сегментів з області, яка зайнята макромолекулою. У стані рівноваги встановлюється деякий перерозподіл концентрації сегментів в тому об'ємі, який займає макромолекула.

Розміри макромолекули в Θ -умовах називаються *незбуреними*. Це такий розмір реального ланцюга $\left(\bar{h}^2\right)_{\Theta}^{1/2}$, який мав би віртуальний ланцюг тієї ж довжини та гнучкості, що й реальний ланцюг, за відсутності будь-яких міжмолекулярних взаємодій.

Незбурені розміри макромолекули в розчині при сталій температурі залежать лише від хімічної будови полімерного ланцюга, а саме:

- від кількості і довжини зв'язків;
- валентних кутів та невалентних взаємодій близьких до ланцюга атомів та груп.

Ці фактори визначають здатність до конформаційних перетворень ізольованого ланцюга, тобто гнучкість. Тому незбурені розміри можуть бути мірою термодинамічної гнучкості ланцюга.

Рівноважна гнучкість може характеризуватись довжиною статистичного термодинамічного сегмента A , яка визначається з незбуджених розмірів макромолекул.

Реальний ланцюг полімеру, що містить n ланок, довжина кожної з яких l , можна розглядати як ідеалізований вільно зічленований ланцюг, який складається із Z сегментів, довжина кожного з яких A . Причому $A > l, Z < n$

Ідеалізований вільно зічленований ланцюг:

Z – кількість сегментів

A – довжина сегменту

Реальний ланцюг полімеру:

n – кількість ланок,

l – довжина ланки

Розміри реального ланцюга визначаються за формулою:

$$\bar{h}_{\ominus}^2 = Z \times A^2 \quad (1)$$

Повна довжина *ідеалізованого* вільно зічленованого ланцюга:

$$L = Z \cdot A$$

Контурна довжина *реального* ланцюга (довжина випрямленого ланцюга без зміни валентних кутів):

$$L = n \cdot l \cdot \sin \frac{\alpha}{2}$$

α – валентний кут.

Звідси:

$$Z \cdot A = n \cdot l \cdot \sin \frac{\alpha}{2} \quad (2)$$

Спільним розв'язком рівнянь (1) і (2) є:

$$A = \frac{\bar{h}_{\ominus}^2}{L} = \frac{\bar{h}_{\ominus}^2}{n \cdot l \cdot \sin \frac{\alpha}{2}}$$

Для полімерів вінілового ряду:

$$A = \frac{\bar{h}_{\Theta}^2}{2\bar{P}_n \cdot l \cdot \sin \alpha / 2}$$

\bar{P}_n – ступінь полімеризації полімеру, множник «2» з'являється тому, що кількість зв'язків в основному ланцюгу у два рази більша, ніж кількість мономерних ланок.

5.5. Коефіцієнт набухання макромолекули

Осмотичні сили суттєво залежать від вільної енергії взаємодії полімеру та розчинника, а саме чим вона більша, тим більше розчинника потрапляє в середину полімерного клубка, (тим краще розчинник). Тобто покращення якості розчинника призводить до збільшення розмірів макромолекулярного клубка, до його набухання.

Коефіцієнт набухання макромолекули показує, у скільки разів змінились розміри макромолекулярного клубка при зміні взаємодії полімеру з розчинником:

$$\alpha = \frac{\left(\bar{h}^2\right)^{1/2}}{\left(\bar{h}_{\Theta}^2\right)^{1/2}}$$

$\left(\bar{h}_{\Theta}^2\right)^{1/2}$ – розміри полімерного клубка у Θ -розчиннику, що визначаються лише хімічною будовою та ступенем полімеризації ланцюга,

$\left(\bar{h}^2\right)^{1/2}$ – розміри полімерного клубка у «хорошому» розчиннику (розчинник може взаємодіяти з даною макромолекулою).

Для систем з ВКТР покращення якості розчинника спостерігається при підвищенні температури. Тому коефіцієнт набухання залежить від температури і для систем з ВКТР є зростаючою функцією температури.

При $T > \Theta$ («хороший» розчинник) $\rightarrow \alpha > 1$,

$T = \Theta \rightarrow \alpha = 1$ (макромолекули мають незбурені розміри),

$T < \Theta$ («поганий» розчинник) $\rightarrow \alpha < 1$ (компактніший розмір макромолекул).

5.6. Віскозиметрія розведених розчинів полімерів

Метод віскозиметрії дозволяє одержати такі характеристики полімерів:

- молекулярну масу;
- коефіцієнт набухання;
- ступінь полідисперсності.

В'язкість або внутрішнє тертя рідини обумовлюється взаємодією молекул рідини і проявляється в процесі течії (плинності). Течія (плинність) рідини в капілярі, що має діаметр x характеризується виникненням градієнта швидкості $\left(\frac{dv}{dx}\right)$ внаслідок того, що шар рідини, який примикає до стінки капіляра є нерухомим, а той шар що знаходиться в центрі капіляра рухається з максимальною швидкістю. Так званий ламінарний потік (пошарове переміщення рідини) описується **законом Ньютона**: напруження зсуву τ , викликане течією (плинністю) рідини, пропорційне градієнту швидкості течії (плинності):

$$\tau = \eta \frac{dv}{dx}$$

η – коефіцієнт в'язкості, в'язкість.

Одиниці вимірювання в'язкості

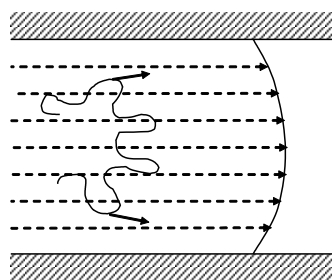
$$1 \text{ пуаз} = 1 \frac{\text{СГС}}{\text{см}^2} = 1 \frac{\text{дин} \cdot \text{с}}{\text{с} \cdot \text{см}} = 1 \frac{\text{г}}{\text{с} \cdot \text{см}}$$
$$1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 1 \frac{\text{СІ}}{\text{м}^2} = 1 \frac{\text{Н} \cdot \text{с}}{\text{с} \cdot \text{м}} = 1 \frac{\text{кг}}{\text{с} \cdot \text{м}}$$
$$1 \text{ пуаз} = 0.1 \text{ Па} \cdot \text{с}$$

Фізичний зміст в'язкості: в'язкість – це міра енергії, що розсіюється у формі тепла у процесі течії (плинності) рідини.

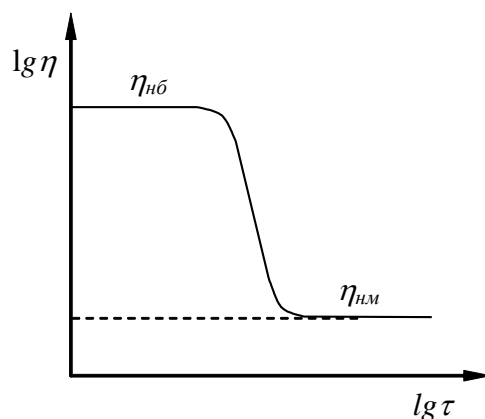
Розчини полімерів мають значно більшу в'язкість, ніж низькомолекулярні рідини. Причинами є:

- більші витрати енергії для подолання сил взаємодії «полімер – полімер» та «полімер – розчинник»;
- макромолекула, що знаходиться в ламінарному потоці розчинника, опиняється різними своїми частинами у шарах, що рухаються з різними

швидкостями. В результаті чого молекула зазнає дій сил, які примушують її обертатися в потоці, на що затрачається додаткова енергія.



Рідина, що підпорядковується закону Ньютона, і для якої в'язкість не залежить від зсуву, називається **ньютонівською**.



Типова залежність в'язкості від напруження зсуву

При збільшенні напруження зсуву в процесі течії (плинності) розчину полімеру макромолекули можуть орієнтуватися за потоком, що супроводжується зменшенням в'язкості розчину. Тому для розчинів полімерів є дві області ньютонівської поведінки залежно від величини напруження зсуву. Перша – область найбільшої ньютонівської в'язкості $\eta_{нб}$, друга – найменшої $\eta_{нм}$.

Працюють, як правило, в області найбільшої ньютонівської в'язкості при малих напруженнях зсуву, коли макромолекули знаходяться у неорієнтованому стані.

Вимірювання в'язкості рідин найчастіше проводять у капілярних віскозиметрах. В основі цього методу лежить **рівняння Пуазейля**, яке виведене із закону Ньютона:

$$Q = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta P \cdot t}{8 \cdot \eta \cdot l} \quad (1)$$

Q – кількість рідини, що протікає через капіляр за час t ;

r та l – відповідно радіус і довжина капіляру;

ΔP – різниця тисків на кінцях капіляру.

Якщо рідина рухається по капіляру лише під дією сили тяжіння, то:

$$\Delta P = \Delta h \rho g \quad (2)$$

Δh – висота стовпця рідини в приладі;

ρ – густина рідини;

g – прискорення вільного падіння.

Підставивши вираз (2) у формулу (1), визначаємо **абсолютну в'язкість рідини**:

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta h \cdot g}{8 Q \cdot l} \rho \cdot t = K \cdot \rho \cdot t \quad (3)$$

K – стала віскозиметра.

Стала віскозиметра розраховується за часом витікання рідини t_1 у певному віскозиметрі, якщо відомою є в'язкість та густина розчину:

$$K = \frac{\eta_1}{\rho_1 \cdot t_1}$$

При дослідженні розведених розчинів полімерів як правило визначають не абсолютну, а **відносну в'язкість**: відношення в'язкості розчину полімеру до в'язкості чистого розчинника. Це відношення, відповідно до рівняння (3), та при умові, що $\rho \approx \rho_0$, виражається наступною формулою:

$$\eta_{\text{відносна}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{K \cdot \rho \cdot t}{K \cdot \rho_0 \cdot t_0} \approx \frac{t}{t_0}$$

ρ – густина розведеного розчину;

ρ_0 – густина чистого розчинника;

t – час витікання розчину;

t_0 – час витікання чистого розчинника.

В'язкість розведених розчинів непроникних для розчинника суцільних частинок, що не вступають у взаємодію, визначається за **формулою Ейнштейна**:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2.5 \cdot \varphi \quad (4)$$

φ – об’ємна частка розчиненої речовини.

Коефіцієнт 2,5 у цій формулі враховує гідродинамічну взаємодію жорсткої сферичної частинки із середовищем.

Питома в’язкість показує відносний приріст в’язкості після введення у розчинник полімеру:

$$\eta_{\text{пит}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta}$$

Приведена в’язкість – відношення питомої в’язкості до концентрації:

$$\eta_{\text{привед}} = \frac{\eta_{\text{пит}}}{C}$$

Характеристична в’язкість відповідає лімітові приведеної в’язкості за умови, що $C \rightarrow 0$:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{пит}}}{C}$$

Одиниця вимірювання $[\text{дл}/\text{г}]$ (децилітр/грам).

Враховуючи ці визначення, рівняння (4) матиме вигляд (5):

$$\boxed{\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{пит}}}{C} = [\eta] = 2.5 \frac{\varphi}{C} = 2.5 \frac{1}{\rho_2}} \quad (5)$$

V_2, m_2, ρ_2 – відповідно об’єм, маса та густина речовини;

V – загальний об’єм.

$$\frac{\varphi}{C} = \frac{V_2}{V} \cdot \frac{V}{m_2} = \frac{V_2}{m_2} = \frac{1}{\rho_2}$$

Рівняння Ейнштейна означає, що характеристична в’язкість розчину суцільних частинок, що не взаємодіють (не обов’язково сферичних, тоді коефіцієнт 2,5 буде іншим), визначається густиною речовини та не залежить від молекулярної маси і розміру частинок. Це має місце тому, що маса таких частинок строго пропорційна їх об’єму ($m_2 \sim V_2$). Рівнянням Ейнштейна можна описати розведені розчини глобулярних білків з різними молекулярними масами, густини яких близькі, а $[\eta] \approx 0,04 \text{ дл}/\text{г}$.

Як правило, гнучкі лінійні макромолекули в розчині існують у вигляді рихлих клубків, в яких від 2 до 5 % об'єму складає сам полімер, а решта – розчинник. Однак, такі рихлі клубки є непроникними для розчинника при течії (плинності) розчину, тобто вони переміщуються у потоці, обертаючись разом із включеним у них розчинником.

В Θ -розчиннику макромолекула має конфігурацію статистичного клубка. Припустимо, що такий клубок має кулясту форму з радіусом R_g . Тоді об'єм такого клубка:

$$\frac{4}{3}\pi(\bar{R}_g^2)_\Theta^{3/2} = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{\bar{h}_\Theta^2}{6}\right)^{3/2}$$

оскільки

$$(\bar{R}_g^2)_\Theta^{1/2} = \left(\frac{\bar{h}_\Theta^2}{6}\right)^{1/2}$$

Кількість макромолекул в одиниці об'єму розчину можна виразити через концентрацію

$$N = \frac{C \cdot N_A}{M}$$

C – концентрація, г/мл,

N_A – число Авогадро.

Оскільки ми прийняли, що частинки є непроникні для розчинника у потоці, для них можна застосувати рівняння Ейнштейна, причому об'ємна частка речовин враховує не власний об'єм макромолекул, а ефективний об'єм їх у розчині, разом із поглинутим ними розчинником. Тоді рівняння (5) має вигляд:

$$[\eta]_\Theta = 2.5 \frac{\varphi}{C} = 2.5 \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\bar{h}_\Theta^2}{6}\right)^{3/2} \frac{C \cdot N_A}{M \cdot C} = 2.5 \frac{4}{3} \pi \left(\frac{1}{6}\right)^{3/2} N_A \frac{(\bar{h}_\Theta^2)^{3/2}}{M}$$

Рівняння Флорі–Фокса:

$$\boxed{[\eta]_\Theta = \Phi \frac{(\bar{h}_\Theta^2)^{3/2}}{M}} \quad (6)$$

Формула Флорі–Фокса застосовується для визначення характеристичної в'язкості полімера в Θ -розчиннику.

Стала Φ – стала Флорі, яка у першому наближенні не залежить від властивостей полімеру.

В умовах, відмінних від Θ -умов, наприклад, у «хорошому» розчиннику молекула набухає. Формулу Флорі–Фокса для полімерів в «хорошому» розчиннику можна одержати, підставивши значення розміру макромолекулярного клубка $(\bar{h}^2)^{1/2}$ з виразу для коефіцієнта набухання в рівняння (6), одержуємо:

$$[\eta] = \Phi \frac{\alpha^3 (\bar{h}_\Theta^2)^{3/2}}{M} \quad (7)$$

Порівнюючи рівняння (6) та (7), можна вивести коефіцієнт набухання макромолекул:

$$\alpha = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_\Theta} \right)^{1/3} \quad (8)$$

Більшість полімерів у розчинах поведуть себе інакше, ніж ейнштейнівські частинки. Для них спостерігається залежність характеристичної в'язкості від молекулярної маси полімеру. Вона обумовлена тим, що

- ефективний об'єм макромолекулярного клубка в розчині зростає швидше, ніж його молекулярна маса, *або*
- клубок може мати несферичну форму і бути частково проникним для потоку розчинника.

Формула (9) виражає залежність $(\bar{h}_\Theta^2)^{1/2}$ від молекулярної маси полімеру:

$$\bar{h}_\Theta^2 = Z \cdot A^2 = \frac{M}{M_c} A^2 \quad (9)$$

M_c – молекулярна маса сегменту.

Підставивши (9) у рівняння (6), отримаємо:

$$[\eta]_{\Theta} = \Phi \frac{1}{M} \left(\frac{M}{M_C} A^2 \right)^{3/2} = \Phi \frac{A^3}{M_C^{3/2}} M^{1/2}$$

або

$$\boxed{[\eta]_{\Theta} = K_{\Theta} \cdot M^{1/2}} \quad (10)$$

Рівняння (10) показує залежність характеристичної в'язкості від молекулярної маси полімеру в Θ -умовах.

Для розчинів в будь-якому іншому розчиннику отримаємо значення характеристичної в'язкості, яка має назву **рівняння Марка–Куна–Хаувінка**:

$$[\eta] = \Phi \frac{\alpha^3 (\bar{h}_{\Theta}^2)^{3/2}}{M} = \Phi \frac{A^3}{M_C^{3/2}} \alpha^3 \cdot M^{1/2} = K \cdot \alpha^3 \cdot M^{1/2}$$

або

$$\boxed{[\eta] = K \cdot M^a} \quad (11)$$

Це рівняння застосовується для багатьох полімерних речовин і є основним рівнянням віскозиметрії розведених розчинів полімерів.

Стала K варіює в межах $10^{-2} \div 10^{-5}$, і залежить від

- температури;
- природи полімеру;
- природи розчинника.

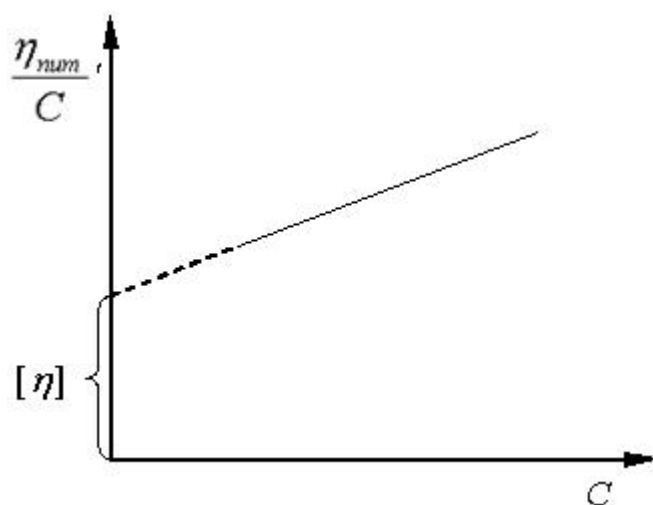
Показник ступеня a пов'язаний із конфігурацією макромолекули в розчині і залежить від усіх факторів, що впливають на конформацію ланцюга ($a = 0 \div 2$).

Для визначення молекулярної маси полімеру за рівнянням (11), необхідно спочатку знайти коефіцієнти K та a . Тому віскозиметричний метод визначення молекулярної маси полімеру є відносним методом. Для знаходження коефіцієнтів K та a , рівняння Марка–Куна–Хаувінка логарифмують:

$$\boxed{\lg[\eta] = \lg K + a \cdot \lg M} \quad (12)$$

Далі визначають експериментально значення характеристичних в'язкостей та молекулярних мас для серії вузьких фракцій полімеру. Молекулярні маси фракцій визначають за допомогою будь-якого абсолютного методу (осмометрія, світлорозсіювання, тощо). Далі будують графік лінійної залежності $\lg [\eta]$ від $\lg M$, з якого знаходять K та a .

Характеристичну в'язкість $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{num}}{C} \right)$ визначають екстраполяцією до нульового значення абсциси залежності приведеної в'язкості від концентрації. Відрізок, який відсікається на осі ординат дає величину $[\eta]$.



Залежність в'язкові від концентрації полімеру описується **рівнянням Хаггінса**:

$$\boxed{\frac{\eta_{num}}{C} = [\eta] + K' \cdot [\eta]^2 \cdot C} \quad (13)$$

K' – константа Хаггінса, яка характеризує взаємодію макромолекул в даному розчиннику.

В «хороших» розчинниках $K' = 0,2 \div 0,3$; в «поганих» розчинниках $K' \geq 0,5$

Характеристична в'язкість визначає поведінку ізольованих макромолекул. Вона є мірою втрат енергії на тертя ізольованих макромолекул об розчинник при її обертанні та поступальному рухові в розчині. Тому характеристична в'язкість залежить від:

- розмірів макромолекул в розчині;
- природи розчинника;

– температури розчину.

В «хорошому» розчиннику макромолекулярний клубок набухає, а в'язкість збільшується.

Температура впливає на в'язкість так само, як і на якість розчинника, а саме:

- для систем з ВКТР підвищення температури призводить до покращення якості розчинника, отже, в'язкість зростає;
- у системах з НКТР із ростом температури якість розчинника погіршується, а в'язкість розчину полімеру знижується.

Характеристична в'язкість для розведених розчинів полімерів може бути критерієм при оцінці концентрації розчину. Оскільки характеристична в'язкість пропорційна об'єму макромолекули в розчині, то:

$C < 1/[\eta]$ – розведений розчин,

$C \approx 1/[\eta]$ – помірно концентрований розчин,

$C > 1/[\eta]$ – концентрований розчин

У випадку полімолекулярного полімеру молекулярна маса за рівнянням (11) є середньов'язкісною.

Враховуючи, що в'язкість розведеного розчину є адитивною величиною, а також враховуючи, що K та a не залежать від молекулярної маси, для полімолекулярного полімеру можна записати вираз:

$$\eta_{num} = \sum_i (\eta_{num})_i = \sum_i K \cdot M_i^a \cdot C_i = K \cdot \bar{M}_\eta^a \cdot C$$
$$\bar{M}_\eta = \left[\frac{\sum_i C_i \cdot M_i^a}{C} \right]^{1/a} = \left[\frac{\sum_i \omega_i \cdot M_i^a}{\sum_i \omega_i} \right]^{1/a} = \left[\frac{\sum_i N_i \cdot M_i^{1+a}}{\sum_i N_i \cdot M_i} \right]^{1/a}$$

\bar{M}_η – середньов'язкісна молекулярна маса.

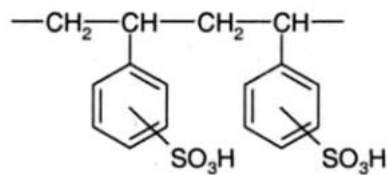
Розділ 6. ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТИ

Поліелектроліти – це високомолекулярні сполуки, молекули яких містять іоногенні групи, що здатні дисоціювати на іони.

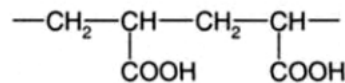
6.1. Класифікація

1. Залежно від природи та ступеня дисоціації іоногенних груп:

– полікислоти (сильні та слабкі), наприклад

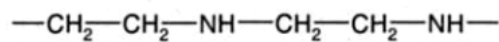


Полістиролсульфо кислота (сильна кислота)



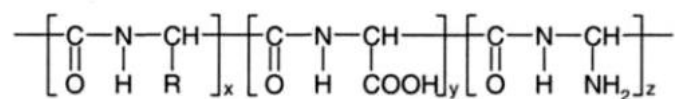
Поліакрилова кислота (слабка кислота)

– поліоснови (сильні та слабкі), наприклад



Поліетиленамін (слабка основа)

– поліамфоліти, які містять як основні так і кислотні групи, наприклад



Білок

2. Залежно від природи:

- природні (наприклад, білок, нуклеїнові кислоти),
- синтетичні поліелектроліти.

3. Залежно від структури:

- лінійні,
- розгалужені,
- сітчасті.

Властивості заряджених макромолекул якісно відрізняються залежно від сумарної величини заряду кожної макромолекули: розрізняють сильно заряджені поліелектроліти, наприклад ДНК, і слабо заряджені (слабкі поліелектроліти), наприклад поліакрилова кислота.

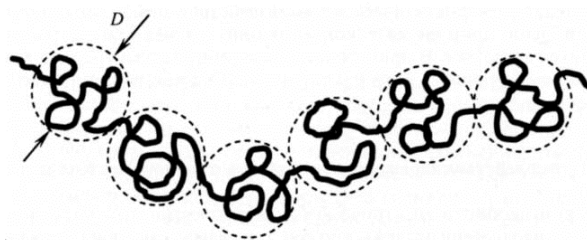
У *сильно заряджених макромолекулах* переважна більшість ланок є іонізованими, тому їх властивості в основному визначаються електростатичними (кулонівськими) взаємодіями.

У *слабо заряджених макромолекулах* іонізується значно менша кількість ланок, тому їх властивості визначаються як електростатичними так і неелектростатичними взаємодіями, такими як зіткнення незаряджених ланок, гідрофобні взаємодії у випадку водних розчинів, які мають важливе значення у біологічних системах.

Згідно з теорією подвійного електричного шару, із зменшенням концентрації електроліту дифузна хмарина протиіонів, що локалізована біля межі поділу заряджених фаз, зменшується («розмивається» по всьому об'єму рідкої фази). Аналогічно можна вважати, що із зменшенням концентрації розчинів поліелектролітів відбувається поступова втрата протиіонів. У випадку слабких поліелектролітів, константа дисоціації іоногенних груп при розведенні розчинів збільшується. В результаті в розведених розчинах поліелектролітів електростатична взаємодія зарядів ланцюга стає максимальною. Відштовхування однойменних зарядів призводить до максимального випрямлення ланцюга поліелектроліту.

У випадку слабких поліелектролітів відстань між двома сусідніми зарядами є значною, тому енергія електростатичної взаємодії є меншою, ніж енергія теплового руху ланок, а отже недостатньою для випрямлення ланцюга. Але при цьому електростатична взаємодія приводить до зміни конформаційного набору слабо зарядженого ланцюга, порівняно з незбуреним. Оцінку цих змін проілюструємо на прикладі макромолекулярного клубка, який можна представити у вигляді малих клубків, що називаються субклубки, або *блоби*. Розмір блоба задається, виходячи з умови, що електростатична енергія відштовхування блобів

приблизно рівна тепловій енергії руху в блобі, тобто електростатичне відштовхування, яке викликає віддалення блобів урівноважене тепловим рухом, який цьому перешкоджає.



Витягнута макромолекула слабо зарядженого поліелектроліту (система блобів)

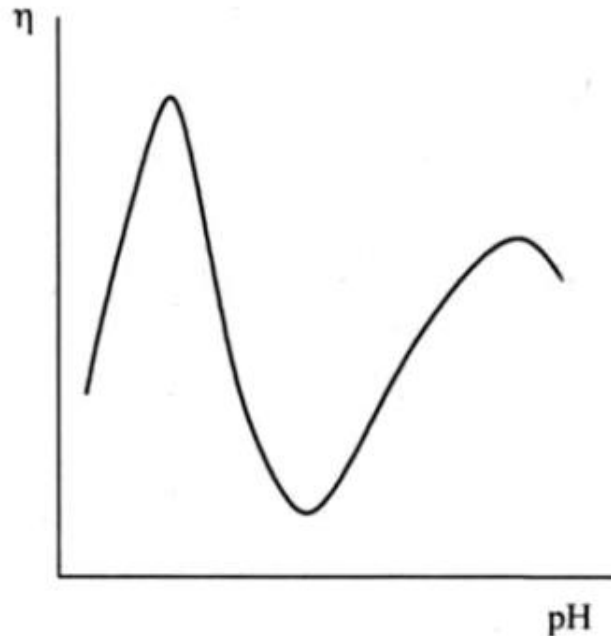
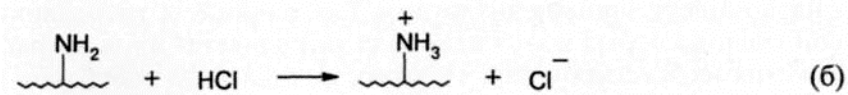
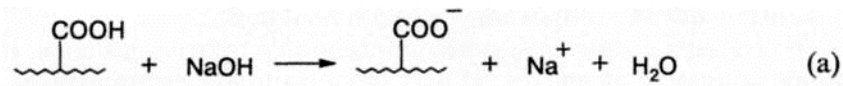
Сумарний заряд блоба достатній для того, щоб відштовхування таких зарядів викликало деяке витягування помірно зарядженого ланцюга. Тому макромолекули як сильних так і слабких поліелектролітів у гранично розведених розчинах є витягнутими.

Із збільшенням концентрації поліелектроліту в розчині навколо заряджених ділянок макромолекули формуються дифузні хмарини протиіонів, які зменшують електростатичну взаємодію. В результаті ланцюг поліелектроліту скручується в рихлий клубок. У присутності стороннього електроліту (в будь-якій концентрації) макромолекули поліелектролітів також скручуються в клубки.

6.2. Властивості розчинів поліелектролітів

Розглянемо залежність в'язкості розчину поліелектроліту від рН середовища.

Для розчину желатину при $\text{pH} = 4,7$ в'язкість розчину мінімальна, що відповідає ізоелектричній точці. **Ізоелектрична точка** – це такий стан, при якому кількості дисоційованих кислотних і основних груп амфоліта є однаковими і мінімальними, в результаті чого сумарний заряд макромолекули рівний нулю. При цих умовах макромолекула згортається в клубок. При відхиленні від ізоелектричної точки, яке можна здійснити додаючи низькомолекулярні електроліти (кислоти чи луги), ступінь дисоціації іоногенних груп збільшується. Збільшення рН розчину призводить до дисоціації кислотних груп (а), а зменшення – до дисоціації основних груп (б).

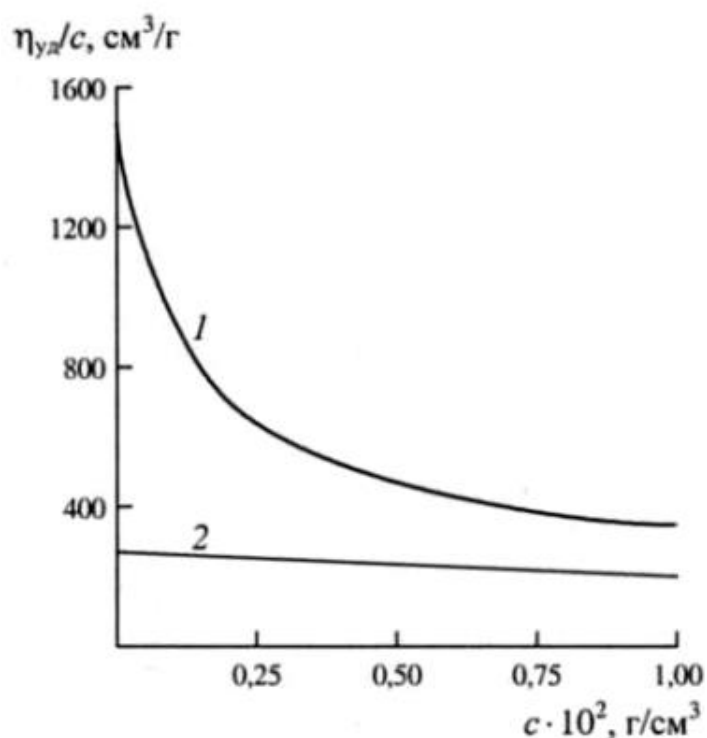


Залежність в'язкості розчину білка (желатину) від рН середовища

В обох випадках ланцюг випрямлюється в результаті дії сил відштовхування однойменних зарядів, що призводить до зростання в'язкості.

При досягненні певного ступеня дисоціації іоногенних груп (у випадку желатину $\alpha=0,8$) при подальшій зміні рН в'язкість починає зменшуватись. Це пояснюється зменшенням електростатичного відштовхування зарядів ланцюга внаслідок їх екранування протиіонами низькомолекулярного електроліту.

Взаємодія полііона з низькомолекулярними протиіонами призводить також до незвичайного виду залежності приведеної в'язкості розчину поліелектролітів від концентрації.



Залежність приведеної в'язкості розчину поліелектроліту від концентрації

З рисунка видно, що із зменшенням концентрації розчину поліелектроліту його приведена в'язкість не зменшується, як у випадку розчинів електронейтральних полімерів, а збільшується. Це **ефект поліелектролітного набування**. Він пояснюється тим, що розведення розчину приводить до зменшення ступеня екранування заряду полііона. В результаті цього електростатичне відштовхування зарядів ланцюга збільшується і ланцюг розгортається. Цей ефект можна усунути, додаючи до розчину низькомолекулярний електроліт, іони якого викликають додаткове екранування зарядів полііона.

Розглянемо криві потенціометричного титрування поліелектроліту. Вони дозволяють розрахувати електростатичні характеристики поліелектролітів і визначити області рН, в яких поліелектроліти виявляють найбільшу ефективність як іонообмінники, наприклад, розчини полікислот.

В розчинах низькомолекулярних слабких кислот рівновага реакції електролітичної дисоціації $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ описується термодинамічною константою

дисоціації K :

$$K = \frac{a(H^+) \times a(A^-)}{a(HA)} \quad (1)$$

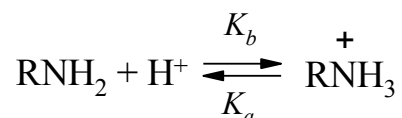
У випадку досить розведених розчинів поліелектролітів рівняння (1) може бути записано з використанням не активностей, а концентрації частинок і виражене через ступінь дисоціації α :

$$K = \frac{[H^+][-COO^-]}{[-COOH]} = [H^+] \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (2)$$

Після логарифмування:

$$pK = pK_a + \lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) \quad (3)$$

Розрізняють pK кислот (pK_a) і основ (pK_b). У випадку кислоти, спряженої з основою, $pK_a = -pK_b$. Наприклад, для реакції кислотно-основної взаємодії:



константа основності обернено пропорційна константі кислотності:

$$K_b = 1/K_a \quad (4)$$

Рівняння (3) може бути застосоване також до слабких основ при заміні pK_a на pK_b .

У випадку поліелектролітів електростатична взаємодія полііонів з низькомолекулярними іонами враховується із введенням в рівняння (3) ще одного доданка. Наприклад, при взаємодії поліаніону з іоном H^+ рівняння (3) записується у такому вигляді:

$$pK = pK_a^0 + \lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) + 0.43 \frac{\Delta G_{el}}{RT} \quad (5)$$

де $pK_a^0 = pK_a$ при $\alpha \rightarrow 0$.

Величину зміни енергії Гіббса для електростатичної взаємодії ΔG_{el}

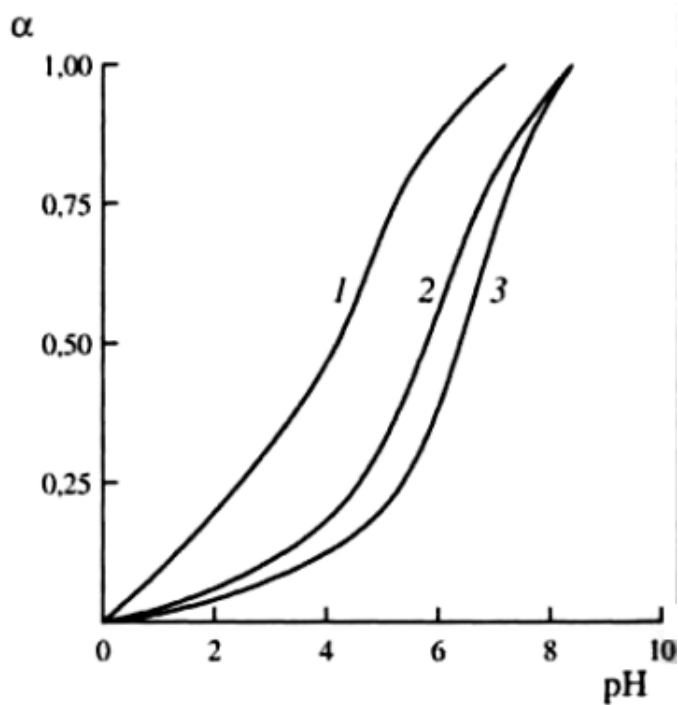
визначають із даних потенціометричного титрування при відомому значенні pK^0 . ΔG_{el} не залежить від молекулярної маси полііона, але залежить від:

- конформації ланцюга,
- мікроструктури ланцюга,
- наявності в розчині іонів низькомолекулярного електроліту.

В багатьох випадках встановлено, що G_{el} пропорційна $\lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$ в області $0,1 < \alpha < 0,9$. А отже, криві потенціометричного титрування для більшості поліелектролітів описуються рівнянням:

$$pH = pK^0 + n \cdot \lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) \quad (6)$$

де $n > 1$, а величина відхилення n від 1 характеризує величину електростатичного ефекту.



Криві потенціометричного титрування розчинів:

1 – пропіонової кислоти у воді,

2, 3 – синдіо- та ізотактичної поліакрилової кислоти у воді.

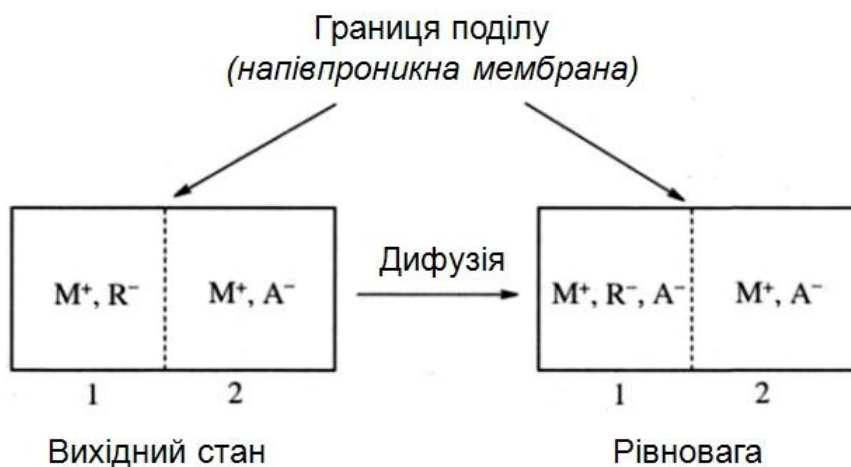
З кривих потенціометричного титрування видно, що поліакрилова кислота (2, 3) є слабша за її низькомолекулярного аналога – пропіонову кислоту (1). Криві

потенціометричного титрування поліакрилової кислоти розміщуються в області більш високих значень рН. Вид кривих залежить від мікроструктури ланцюга поліелектроліту. Полііон з фіксованими зарядами намагається набути форми спіралі (у випадку ізотактичного ланцюга), або форми плоского витягнутого зигзагу (у випадку синдіо- чи атактичного ланцюга). Отже, при однакових значеннях ступеня дисоціації енергія електростатичної взаємодії такого ланцюга з протиіонами буде найбільшою у порівнянні із ланцюгами іншої мікроструктури, а крива потенціометричного титрування розташована правіше (крива 3).

6.3. Термодинамічні властивості розчинів поліелектролітів

Специфічним для розчинів поліелектролітів є так звана *мембранна рівновага* або *рівновага Донана*.

Рівновага Доннана встановлюється у системах, що мають границю поділу та містять іони, одні з яких здатні, а інші (полііони та великі органічні іони) не здатні переходити через цю границю.



Рівновага Доннана може виникнути у двох типах систем:

1. Коли розчин поліелектроліту M^+R^- розділений із розчином низькомолекулярного електроліту M^+A^- напівпроникною мембраною.
2. Коли обмежено набухлий «зшитий» поліелектроліт M^+R^- (гель) знаходиться в розчині низькомолекулярного електроліту M^+A^- .

Поліаніони R^- не здатні переходити з області 1 в область 2. M^+ , A^- – низькомолекулярні йони, здатні дифундувати через границю поділу областей 1 і 2.

Після встановлення рівноваги електроліт M^+A^- повинен мати однакову активність іонів по обидва боки границі поділу. Це виражається рівнянням:

$$([M^+][A^-]\gamma_{\pm})_1 = ([M^+][A^-]\gamma_{\pm})_2 \quad (1)$$

При відносно малих концентраціях (в розведених розчинах) можемо прийняти, що коефіцієнти активності $\gamma_{\pm} = 1$, тоді

$$([M^+][A^-])_1 = ([M^+][A^-])_2 \quad (2)$$

Введемо позначення:

c_1 – вихідна молярна концентрація іоногенних груп поліелектроліту,

c_2 – вихідна молярна концентрація іоногенних груп електроліту.

До встановлення рівноваги частина низькомолекулярного електроліту перейде з області 2 в область 1. В результаті концентрація в області 2 зменшиться на Δc , а в області 1 – збільшиться концентрація катіонів M^+ на Δc .

$$[(c_1 + \Delta c) \times \Delta c]_1 = [(c_2 - \Delta c)^2]_2 \quad (3)$$

$$\Delta c = c_2^2 / (c_1 + 2c_2) \quad (4)$$

Аналіз рівняння (4) приводить до таких трьох можливих результатів:

$$c_1 \gg c_2, \quad \Delta c \rightarrow 0$$

$$c_1 \ll c_2, \quad \Delta c = c_2/2$$

$$c_1 = c_2, \quad \Delta c = c_2/3$$

При досить високій концентрації поліелектроліту в зайняту ним область зовнішній електроліт практично не проникає. Так, біологічні клітини містять значну кількість поліелектролітів (до 10 %), які виявляють переважно амфотерний характер. Концентрація іоногенних груп всередині клітини на порядок перевищує концентрацію іонів у середовищі, що оточує клітину. Тому зовнішні іони лише у незначній мірі можуть проникати всередину клітини, а отже її сольовий склад залишається незмінним.

При концентрації поліелектроліту, яка є співмірною з концентрацією низькомолекулярного електроліту, низькомолекулярний електроліт розподіляється по обидва боки напівпроникної мембрани нерівномірно.

6.4. Колігативні властивості розчинів поліелектролітів

Розчини поліелектролітів ще більше відрізняються від ідеальних розчинів, ніж розчини електронейтральних полімерів. Це пов'язано із наявністю у них протиіонів. Тому величини колігативних властивостей (тобто тих, що залежать від кількості частинок) повинні враховувати внесок і полііонів, і протиіонів (причому внесок протиіонів є більш значним).

Як приклад розглянемо осмотичний тиск розчинів поліелектролітів. У першому наближенні не ідеальність таких розчинів можна пов'язати лише з наявністю низькомолекулярних проти іонів. Тоді:

$$\pi = cRT + \Phi c \bar{r} \alpha RT = cRT(1 + \alpha \bar{r} \Phi)$$

c – концентрація макромолекул;

\bar{r} – ступінь полімеризації;

α – ступінь дисоціації іоногенних груп;

Φ – осмотичний коефіцієнт, який характеризує ступінь відхилення розчинів від ідеальності.

Зазвичай $0 < \Phi < 1$. Оскільки $\bar{r} \gg 1$, то при α , що суттєво відрізняється від нуля, добуток $\alpha \bar{r} \Phi \gg 1$ і, отже,

$$\pi \approx \Phi c \bar{r} \alpha RT$$

Це означає, що осмотичний тиск розчину поліелектроліту в першому наближенні рівний осмотичному тискові, обумовленому протиіонами.

Розділ 7. ПОЛІМЕРНІ ТІЛА

7.1. Структура кристалічних і аморфних полімерів

Структура полімерів – це взаємне розміщення у просторі структурних елементів, які утворюють полімерне тіло, а також їх внутрішня будова та взаємодія між собою. Первинним структурним елементом полімерів є макромолекула. Сукупність макромолекул називається *надмолекулярною структурою*.

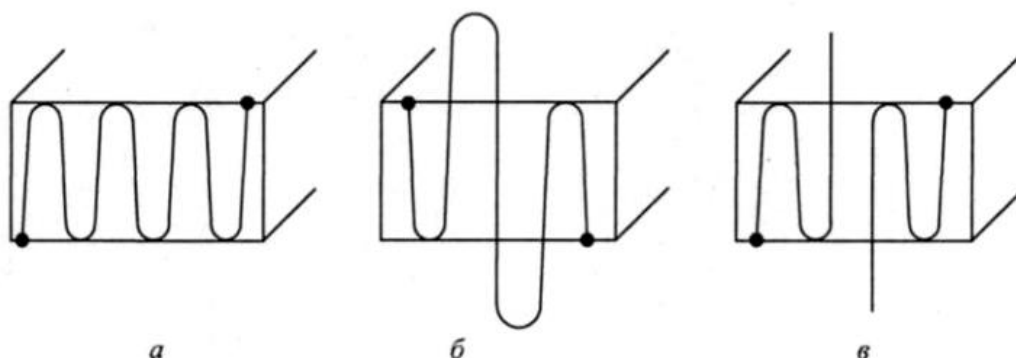
Полімери є неоднорідними. Вони, як правило, містять кристалічну та аморфну фази. Співвідношення цих фаз характеризують *ступенем кристалічності*, тобто відношенням об'єму кристалічної фази до загального об'єму. Як правило, ступінь кристалічності становить 20–80 %.

Кристалічна фаза характеризується регулярною структурою (дальнім порядком розміщення макромолекул). Аморфна фаза характеризується наявністю лише окремих областей із відносно впорядкованим розміщенням відрізків макромолекул (ближній порядок).

Ці дві фази відрізняються одна від одної типом упаковки макромолекул, який характеризується *коефіцієнтом упаковки*, тобто відношенням об'єму, який зайнятий макромолекулами, до загального об'єму полімеру. Так, для кристалічної фази коефіцієнт упаковки становить 71–75 %, для аморфної – 63–68 %. Ці фази відрізняються і за щільністю. Також вони мають різні фізичні та хімічні властивості.

Кристалізація характерна для стереорегулярних достатньо гнучких полімерів. Наприклад, при температурі 70–80 °С з 0,01 % розчину поліетилену у ксилолі виділяються плоскі ромбовидні кристали з довжиною грані декілька мікрон і товщиною приблизно 10 нм, причому осі макромолекул розміщені перпендикулярно до площини пластини кристалу. Оскільки контурна довжина макромолекули в 10–100 разів більша, ніж товщина такої пластинки, це означає, що *макромолекули в монокристалах (ламелях) знаходяться в складчастій конформації*. Це положення є фундаментом морфології полімерних кристалів.

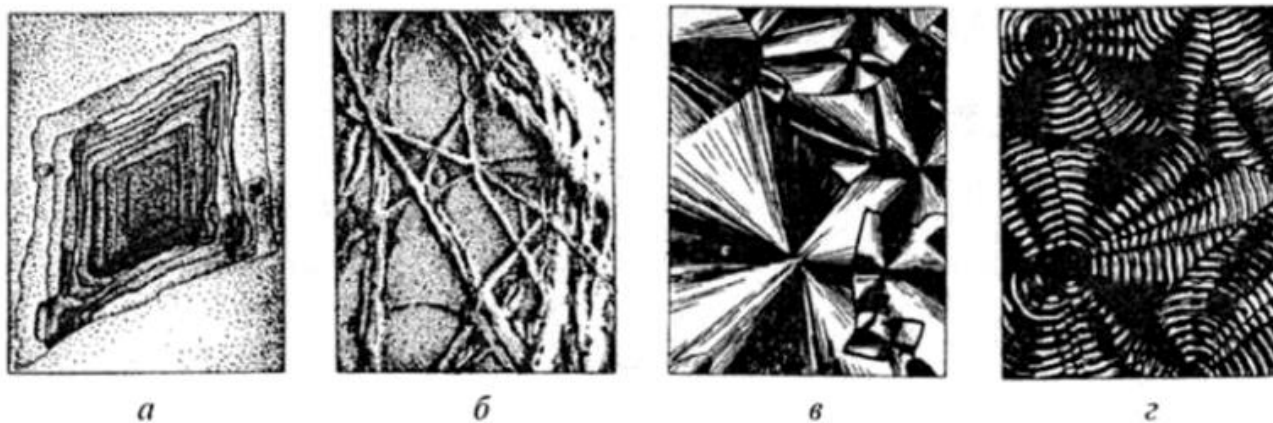
Упаковка макромолекул у кристали може бути регулярною (а) і нерегулярною (б, в):



Процес кристалізації полімерів є складним, він залежить від умов кристалізації, стереорегулярності макромолекул та їх гнучкості.

У розведених розчинах полімерів з невеликою молекулярною масою рухливість макромолекул достатньо висока. Під час кристалізації у цьому випадку буде мати місце регулярне складання макромолекул. Буде утворюватись ряд пластинчатих монокристалів, що утворюватимуть надструктуру у вигляді ступінчатих терас.

У концентрованих розчинах та розплавах полімерів з великою молекулярною масою при низьких температурах рухливість макромолекул є низькою; швидкість укладки макромолекул в кристал перевищує швидкість дифузії її сегментів і тому у кристал будуть входити лише деякі з цих сегментів. Окрім того, в таких розчинах клубки макромолекул дуже переплетені між собою, тому в один монокристал може потрапити декілька макромолекул (окремими сегментами). Виникає складна надструктура – **кристаліт**. Розміри трохи більше 100 нм. Вони можуть утворювати вторинні структури – **фібрили** (структури стрічкового типу). При цьому відрізки макромолекул вкладаються перпендикулярно до довшої осі. Фібрили утворюються при рості пластичнастих кристалів в одному напрямку. Другий вид надструктур – **сфероліти**, які бувають *радіальні* і *кільцеві*. Це гігантські угруповання (з розмірами до декількох міліметрів або й сантиметрів), в яких по різному розташовуються аморфні та кристалічні фази.

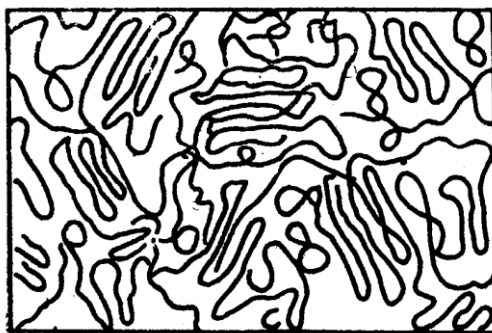


Типи кристалічних утворень в полімерах:

а – кристаліт, *б* – фібрила, *в* – радіальні сфероліти, *г* – кільцеві сфероліти

У випадку аморфного полімера макромолекули мають конфігурації 1) *рихлого статистичного клубка* або 2) *глобули*.

В випадку рихлого статистичного клубка макромолекули переплетені між собою, а конформації «заморожені». Модельною структурою такого аморфного полімера є **модель Ієха-Вайнштейна**: полімер складається зі сполучених між собою доменів (зерен) діаметром 4–10 нм; в центрі доменів знаходяться впорядковані області з відносно паралельними ділянками ланцюгів розміром 2–4 нм. Така впорядкована область оточена пограничною областю, до якої входять кільця, петлі та складки ланцюгів. Товщина цієї області сягає 1–2 нм. Ці домени сполучені між собою прохідними ланцюгами. Між доменами існує простір 1–5 нм, який заповнюється прохідними ланцюгами і клубками макромолекул.



Модель Ієха-Вайнштейна

Аморфні полімери з глобулярною структурою. Щільність ланцюгів у глобулах значно вища ніж у клубках. Глобули утворюються в результаті скручування однієї або декількох макромолекул в умовах, коли внутрішньомолекулярна взаємодія є більшою, ніж міжмолекулярна. У таких аморфних полімерів є лише точковий контакт між глобулами. Тому такі полімери мають малу міцність, є пористими та непрозорими.

Загальні уявлення про надмолекулярні структури аморфних полімерів дає **кластерна модель**. **Кластери** – це області, які за ступенем впорядкованості та за щільністю упаковки займають проміжне положення між кристалітами і неупорядкованою полімерною матрицею. Кластери можуть мати складчасту конформацію подібну до моделі Ієха-Вайнштейна, або складається з розгорнутих полімерних ланцюгів. Кластери є флуктуаційними утвореннями з визначеним часом життя (при підвищенні температури цей час зменшується, а при зниженні температури – збільшується; при регулярній будові полімерних молекул можливим є подальше впорядкування структури, що приводить до кристалізації полімеру).

Всю різноманітність надмолекулярних структур можна поділити на:

1. *Дискретні (стабільні) структури* – це різноманітні кристалічні структури, які характеризуються дальнім порядком або межею поділу фаз. Вони є термодинамічно та кінетично стабільні і стійкі нижче температур фазових переходів. Час їх життя за відсутності зовнішніх впливів є безмежним.
2. *Флуктуаційні структури* – термодинамічно нестабільні структури, які мають короткий час життя.

Процес структурної перебудови речовин при переході з одного рівноважного стану в інший під дією зовнішніх сил називається **релаксацією**. Кожен процес такої перебудови характеризується своїм часом релаксації, який може тривати від часток секунди до років.

Для будь-якої системи час релаксації τ можна виразити через енергію активації релаксаційного процесу ΔU :

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(\Delta U/RT)$$

τ_0 – період коливань атомів у молекулі (10^{-13} с).

Час релаксації залежить від прикладеного до зразка зовнішнього напруження σ :

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp[(\Delta U - a\sigma)/RT]$$

σ – зовнішнє напруження, прикладене до зразка,

a – стала.

Існує еквівалентність впливу температури та тривалості дії на релаксаційні властивості, який виражається *принципом температурно-часової суперпозиції*, який установлює еквівалентність впливу температури і тривалості впливу на релаксаційні властивості полімерів.

При підвищенні температури збільшується рухливість макромолекул, а отже зменшується час їх релаксації. Тому дуже довготривалий релаксаційний процес можна провести значно швидше, якщо підвищити температуру. Отже, вплив часу та температури на властивості в'язкопружних матеріалів, що знаходяться під дією напруження, є еквівалентними. Використовуючи цей принцип, можна розрахувати час (за постійної температури), протягом якого відбудуться такі ж зміни, які відбуваються при еквівалентній зміні температури за незмінний проміжок часу.

Використання принципу температурно-часової суперпозиції дозволяє прогнозувати зміну деформаційних властивостей полімерів на довготривалий період за даними короткотривалого форсованого експерименту.

Розділ 8. ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ

8.1. Три фізичні стани аморфних полімерів

Полімери можуть знаходитись у двох *агрегатних станах*: твердому та рідкому.

Рідкі полімери можуть перебувати у двох *фазових станах*: аморфному і рідкокристалічному.

Тверді полімери також можуть перебувати у двох *фазових станах*: кристалічному та аморфному.

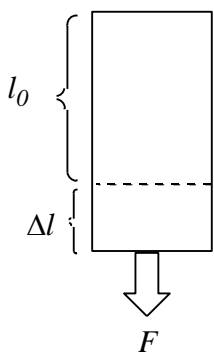
Аморфна фаза може знаходитись у *трьох фізичних станах*:

- склоподібному;
- вискоеластичному;
- в'язкотекучому.

Співвідношення фаз, надмолекулярні структури кристалічної фази та фізичний стан аморфної фази визначає фізико-механічні властивості полімерів.

Фізико-механічні властивості полімерів суттєво залежать від температури, оскільки при зміні температури (та з плином часу!) змінюється фазовий склад і фізичний стан полімерної матриці.

Вивчаючи залежність фізико-механічних властивостей від температури, можна з'ясувати структуру полімерної матриці.



Якщо до тіла, що має площу поперечного перерізу S , прикласти силу F , то виникне напруження $\sigma = F/S$, яке викличе деформацію зразка $\varepsilon = \Delta l/l_0$.

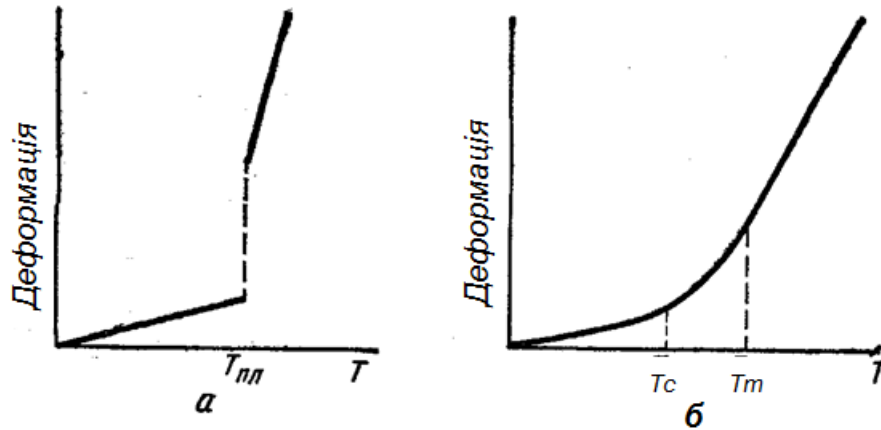
Математична залежність деформації від напруження та швидкості його зміни, а також від температури називається *реологічним рівнянням стану*.

Для ідеально пружних матеріалів виконується *закон Гука*:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon,$$

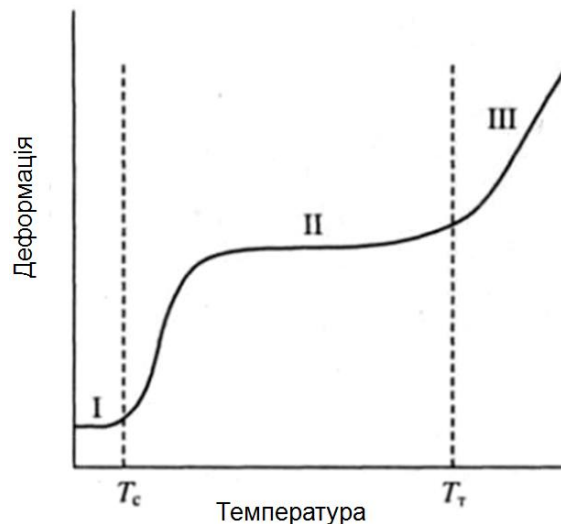
де E – модуль Юнга (модуль пружності), характеризує жорсткість матеріалів, його здатність до пружної деформації. Для низькомолекулярних твердих тіл $E \sim 10^5$ МПа, зворотня деформація $\varepsilon < 1\%$.

Для низькомолекулярних речовин залежність деформації від температури (*термомеханічні криві*) буде мати такий вигляд:



**Термомеханічні криві низькомолекулярних речовин
для кристалічних (а) і аморфних тіл (б)**

Для високомолекулярних сполук властиві певні особливості (значний час релаксації, тобто переходу з одного рівноважного стану в інший), тому в межах аморфного фазового стану проявляються різні *фізичні (релаксаційні) стани*.



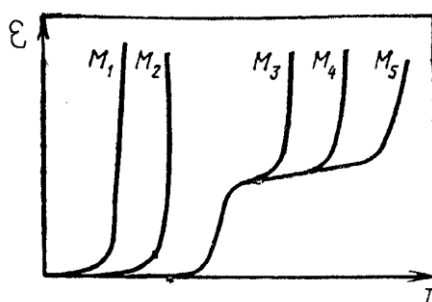
Термомеханічна крива для полімерів (загальний вигляд):

I – склоподібний стан; II – високоеластичний стан; III – в'язкотекучий стан

Вцілому деформація полімерів має три складові, які виявляються по-різному при низьких і високих температурах, – деформація пружна, високоеластична та в'язкотекуча:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пр.}} + \varepsilon_{\text{в.ел.}} + \varepsilon_{\text{в'яз.}}$$

Вигляд термомеханічних кривих для полімерів суттєво ускладнюється (у порівнянні з низькомолекулярними речовинами), а на їх вигляд будуть впливати основні характеристики (молекулярна маса, хімічна будова, гнучкість, наявність поперечних міжмолекулярних зв'язків):



де $M_1 < M_2 < \dots < M_n$.

Низькомолекулярні полімергомологи аморфних полімерів можуть перебувати тільки в двох фізичних станах: склоподібному і рідкому, їх температура склування T_c і температура текучості (плинності) T_m збігаються. Перехід зі склоподібного стану в в'язкотекучий супроводжується різким зростанням деформації.

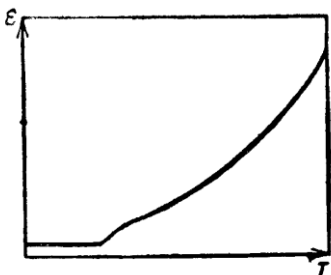
При збільшенні ММ при деякому її значенні (залежить від гнучкості ланцюга – для поліізобутилену ~ 1000 , полістиролу $\sim 40\,000$) на кривій термомеханічній з'являються три ділянки. При подальшому збільшенні ММ збільшується тільки T_m . Інтервал температур $T_m - T_c$ збільшується зі збільшенням ММ і визначає температурний інтервал **високоеластичності** – це новий фізичний стан, характерний лише для полімерів. Крім того положення T_c і T_m буде залежати від швидкості нагріву, тому що перехід з одного стану в інший має релаксаційний характер.

Наприклад, гнучкі високомолекулярні полімери можуть мати широкий інтервал високоеластичності ($-70 \dots + 200^\circ \text{C}$), а жорстколанцюгові мають невеликий інтервал і можуть не проявляти високоеластичних властивостей аж до температури свого руйнування або здатні розм'якшуватися, тобто переходити зі

склоподібного відразу у в'язкотекучий стан. T_m також збільшується зі збільшенням полярності замісників у бічних ланцюгах макромолекули.

Полімери з низкою (нижче кімнатної) температурою переходу зі склоподібного у високоеластичний стан називаються *еластомерами*, з високою – *пластиками*.

Якщо полімер має високий ступінь полідисперсності, то термомеханічна крива матиме розмитий характер, оскільки фракції полімеру з різними ММ переходять у в'язкотекучий стан при різних T_m .



Таким чином на термомеханічних кривих полімерів можна виділити три фізичних (релаксаційних) стани (переходи полімерів з одного фізичного стану в інший відбувається в межах аморфної фази, без фазового переходу):

- склоподібний,
- високоеластичний,
- в'язкотекучий.

8.1.1. Склоподібний стан

Перехід в цей фізичний стан можливий при зниженні температури або підвищенні тиску і називається він *склування*. Це не фазовий перехід, оскільки, на відміну від фазових переходів, склування призводить до нерівноважного метастабільного стану (кристалізація можлива, але кінетично утруднена, бо в'язкість полімерної матриці дуже висока – $10^8 \dots 10^{12}$ Па \times с).

При зниженні температури вільний об'єм в макромолекулярному клубку зменшується і описується коефіцієнтом об'ємного розширення α_l . При $T = T_c$ вільний об'єм мінімальний. Рухливість сегментів зменшується і полімер зазнає склування. При подальшому зниженні температури зменшення об'єму полімеру

починає характеризуватися коефіцієнтом об'ємного розширення α_2 за законом, характерним для твердих кристалічних тіл (відбувається коливальний рух атомів і груп макромолекул біля положення рівноваги, а сегменти втрачають рухливість через утворення просторової сітки слабких міжмолекулярних зв'язків між макромолекулами). Для великого ряду полімерів ці коефіцієнти пов'язані з T_c емпіричним правилом Бойєра-Сімхи:

$$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot T_c = 0,113.$$

Пружна деформація $\varepsilon_{\text{пр}}$ полімерів у склоподібному стані характеризується високим модулем пружності (2–50 ГПа). При температурах нижче T_c полімер може зруйнуватися без деформації (розкришитися) при $T_{\text{крижкості}}$.

Для гнучколанцюгових полімерів у склоподібному стані можливі великі деформації, але час релаксації для них становить від декількох годин до декількох місяців.

8.1.2. Високоеластичний стан

Найхарактернішою ознакою високоеластичного стану полімерів є наявність великих оборотних деформацій (близько 1000 %) з малим часом релаксації (частки секунди). Цей фізичний стан характеризується рухливістю сегментів, проте рух макромолекул як окремих кінетичних одиниць неможливий, тобто течії (плинності) немає. Цей стан характерний лише для полімерів. Високоеластична деформація $\varepsilon_{\text{вел}}$ перевершує $\varepsilon_{\text{пр}}$ у тисячі разів.

Природа високоеластичної деформації газів і еластомерів має кінетичний характер (переміщуються або молекули газу, або сегменти макромолекул), а твердих кристалічних тіл – енергетичний (при деформації тіла змінюється рівноважний стан іонів, атомів або молекул, що призводить до зміни внутрішньої енергії системи). Наприклад, величини модулів пружності для каучуків становлять 0,2–10 МПа, для газів 0,1–0,2 МПа, тоді як для металів модуль Юнга на багато порядків вище (для сталі 200 000 МПа).

8.1.3. В'язкотекучий стан

При температурі вище T_m (або $T_{пл}$) полімери переходять у в'язкотекучий стан, для якого характерні переважно незворотні деформації, тобто течія (плинність) при механічному напруженні. Відбувається інтенсивний тепловий рух окремих ланок, сегментів і переміщення ланцюга як єдиного цілого. Виявляється $\epsilon_{в'яз.}$, яка приводить до залишкової деформації ($E \leq 0,1$ МПа, час релаксації менше 10 с).

У процесі течії (плинності) відбувається переміщення сегментів в одному переважаючому напрямку, що призводить до поступального руху макромолекул в цілому. Для того щоб сегменти переміщалися, необхідна наявність двох умов:

- теплової енергії, достатньої для подолання сил міжмолекулярної взаємодії,
- «дірок», куди здійснюється переміщення сегмента.

Остання умова є визначальною в області температур, близьких до температури склування. Ця область обмежена умовою $T_c < T < (T_c + 120^\circ)$.

При $T > (T_c + 120^\circ)$ швидкість переміщення сегментів в основному визначається енергетичним фактором. У цих умовах залежність в'язкості полімеру від температури описується формулою Френкеля-Ейринга, виведеної на основі активаційної теорії:

$$\eta \approx e^{-\Delta G_a/RT} \approx e^{\Delta S_a/RT} e^{-\Delta H_a/RT}$$

де $-\Delta G_a$ – вільна енергія;

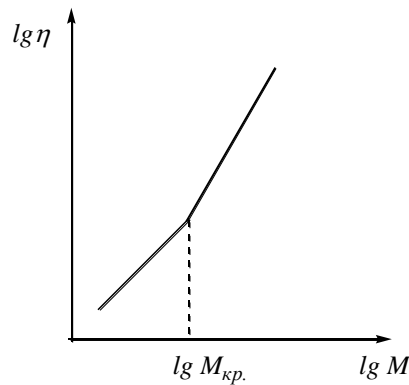
ΔS_a – ентропія;

ΔH_a – теплота активації в'язкої течії.

Побудова залежності $\lg \eta - \frac{1}{T}$ дає можливість визначити теплоту активації в'язкої течії (плинності). Виявилось, що при переході від низькомолекулярних рідин до високомолекулярних сполук аналогічної хімічної будови ΔH_a зростає лише для перших членів полімергомологічного ряду і після досягнення $p = 20-30$ далі не змінюється. Цей факт вказує на те, що в **розплавах полімерів макромолекули переміщуються в результаті спрямованої дифузії сегментів**.

В'язкісні властивості розплавів полімерів мають багато спільного з в'язкістними властивостями їх розчинів. В обох випадках при досягненні певної критичної молекулярної маси полімеру $M_{кр.}$ утворюється просторова

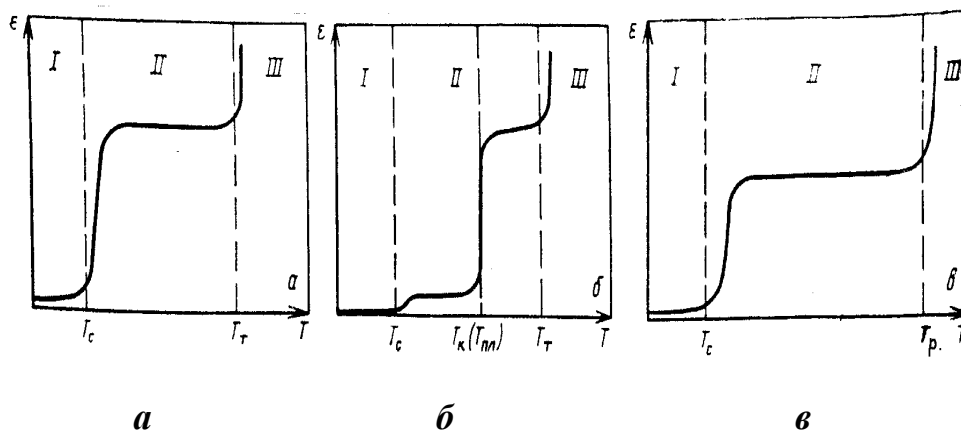
флуктуаційна сітка зачеплень макромолекул. Залежність в'язкості розплаву від молекулярної маси в областях до і після $M_{кр.}$ істотно відрізняється. Так, $\eta \sim M$ при $M < M_{кр.}$ і $\eta \sim M^{3,5}$ при $M > M_{кр.}$. Значення $M_{кр.}$ зазвичай значно перевищують довжину сегмента (18 000 у поліізобутилену і 40 000 у полістиролу).



Розплави полімерів з $M > M_{кр.}$ виявляють еластичні властивості, тобто здатність до великих оборотних деформацій, що також пов'язано з наявністю суцільної сітки зачеплень макромолекул. В'язкість розплавів, як і концентрованих розчинів полімерів, залежить від прикладеного тиску. Наприклад, ефект розбухання струменя, що видавлюється з отвору.

В'язкотекучий стан полімерів виключно важливий з точки зору переробки полімерів у виріб. Всі сучасні високопродуктивні методи переробки термопластів такі, як екструзія, лиття під тиском, вакуум-формування і інші, пов'язані з переведенням полімеру в розплав.

При наявності кристалічної фази або вулканізаційної сітки термомеханічні криві можуть мати дещо інший вигляд:



a – вид термомеханічної кривої для лінійних аморфних полімерів;

b – вид термомеханічної кривої для полімерів, що кристалізуються (вироджується область II – висока еластичність проявляється після перетворення кристалічної фази в аморфну);

Якщо полімер знаходиться в кристалічному стані, то нижче $T_{пл}$ і $T_{кр}$ він знаходиться в твердому стані, але може відрізнятися жорсткістю нижче і вище T_c . Це пов'язано з тим, що аморфна частина полімеру також знаходиться в різних фізичних станах. У тих випадках, коли полімер не повністю закристалізуватися, то вище T_c він деформується практично як некристалічний полімер (наприклад, ПВХ).

v – вигляд кривої для макросітчастого (зшитого) полімеру (відсутня область III в'язкої течії (плинності), а відбувається деструкція).

Макросітчастий полімер відрізняється відсутністю плинності навіть при досить високих температурах, через наявність вузлів сітки, які перешкоджають течії (наприклад, гуми).

Область вискоеластичного стану обмежена $T_{хім. розкладання}$ полімеру.

Розділ 9. СИНТЕЗ ПОЛІМЕРІВ

Хімія ВМС має справу зі створенням нових речовин, причому значного їх різноманіття за властивостями, а отже і за областями застосування. Вирішальне значення при синтезі (або модифікуванні полімеру) мають не тільки міркування «молекулярного дизайну», тобто бажання хіміка, але і прогноз термодинаміки, кінетики і стереохімії про можливість такого синтезу, а також припущення появи будь-яких корисних властивостей матеріалу на основі даного полімеру.

За своїм механізмом процеси синтезу полімерів можуть бути розділені на два основних типи: *полімеризація* (ланцюгова та ступінчаста) – макромолекули утворюються за рахунок розкриття ненасичених зв'язків або циклів; і *поліконденсація* (іноді її називають ступінчастою полімеризацією) – макромолекули з'єднуються шляхом реакцій функціональних груп. Отримуваними цими способами полімери можна потім модифікувати за допомогою різних хімічних реакцій, що дозволяє отримувати матеріали з різними властивостями.

Найбільш вивчена і поширена полімеризація мономерів, що містять $C=C$ зв'язки.

Полімеризацією називається ланцюгова реакція, в ході якої молекули мономера послідовно приєднуються до активного центру, що знаходиться на кінці зростаючого ланцюга. Залежно від природи активного центру розрізняють *радикальну і іонну полімеризацію*.

Для ланцюгових реакцій існує поняття *довжини кінетичного ланцюга*, що дорівнює кількості хімічних актів, збуджених однією вихідною активною частинкою, наприклад радикалом. При полімеризації розвиток кінетичного ланцюга, тобто послідовності актів приєднання мономеру до активного центру, супроводжується зростанням *матеріального ланцюга* – макромолекули. Залежно від механізму полімеризації довжина кінетичного ланцюга може бути рівна довжині матеріального ланцюга, може бути більше або менше її.

Полімеризація викликається *первинними активними центрами*, що утворюються зі сполук, які спеціально вводяться – *ініціаторів* при радикальній полімеризації і *каталізаторів* при іонній, або в результаті фізичного впливу на систему (наприклад, шляхом опромінення мономера). Полімеризація мономера може проводитися в розчиннику і під час відсутності розчинника. В останньому випадку процес називається полімеризацією в *масі* (мономера) або полімеризацією *в блоці*. Якщо утворюється полімер, який розчинний в мономері та розчиннику, то полімеризація протікає без поділу фаз і називається *гомогенною*. Якщо вони несумісні, то полімер, що утворюється, виділяється в окрему фазу, і така полімеризація називається *гетерофазною*. Зовнішньою ознакою гетерофазної полімеризації є помутніння системи.

Процес полімеризації може бути оборотним. Реакція, зворотна дополімеризації, називається *деполімеризацією*. Вона також протікає по ланцюговому механізму і полягає в послідовному відщепленні молекул мономера від макромолекули, що має на кінці активний центр (макрорадикал або іон).

Полімеризація мономера можлива за умови (для гетерофазної полімеризації в блоці, коли концентрація мономера і полімера не змінюється, а змінюється лише кількість мономерної і полімерної фаз):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

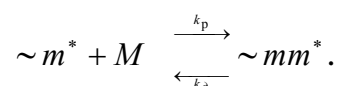
де $\Delta G, \Delta H, \Delta S$ – зміна вільної енергії Гіббса, ентальпії і ентропії системи при перетворенні мономера в полімер (вільна енергія, ентальпія і ентропія полімеризації).

При полімеризації мономерів з кратними зв'язками зазвичай $\Delta H < 0, \Delta S < 0$, тобто існує якась температура T_n , нижче якої можливий процес полімеризації:

$$\Delta G < 0 \text{ при } \Delta H > T\Delta S, \text{ або } T < T_n = \frac{\Delta H}{\Delta S}.$$

При $T > T_n$ і $\Delta G > 0$ полімеризація термодинамічно заборонена і можлива лише деполімеризація макромолекул.

При $T = T_n$ і $\Delta G = 0$ в системі встановлюється полімеризаційно-деполімеризаційна рівновага:



Більш поширена гомогенна полімеризація в розчиннику або в масі, при якій змінюється концентрація мономера і полімера. У таких системах T_n пов'язана з рівноважними концентраціями. З розгляду вищенаведеного полімеризаційного-деполімеризаційної рівноваги випливає:

$$k_p[m^*][M] = k_d[m^*], \text{ а } K_{\text{рівн.}} = \frac{k_p}{k_d} = \frac{1}{[M]},$$

де $[M]$ – рівноважна концентрація мономера.

Застосовуючи до даної рівноваги рівняння ізотерми реакції:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_{\text{рівн.}},$$

і враховуючи, що при рівновазі $\Delta G = 0$, отримуємо

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K_{\text{рівн.}}.$$

Тоді, підставивши значення $K_{\text{рівн.}} = \frac{k_p}{k_d} = \frac{1}{[M]}$, отримаємо рівняння, що зв'язує граничну рівноважну температуру полімеризації і рівноважну концентрацію мономера:

$$T_n = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ + R \ln[M]}.$$

Величини $\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ – називаються стандартними і відносяться до перетворення чистого мономера (або одного моля мономера в розчині) в аморфний полімер. При $[M] = 1$ формули для T_n збігаються для обох розглянутих випадків.

Граничні температури вказуються в довідниках і зазвичай відносяться до рівноважної концентрації мономера $[M] = 1$:

Мономер	$-\Delta H$, кДж/моль	T_n , С
Етилен	94.3	351
Стирол	75.8	397
Метилметакрилат	55.3	197
Формальдегід	21.0	120
Ацетальдегід	~0	-31
Ацетон	~0	-173

Теплота полімеризації може бути розрахована через енергії зв'язків:

$$-\Delta H = 2E_{c-c} - E_{c=c},$$

для похідних етилену $2E_{c-c} > E_{c=c}$, тому полімеризація таких мономерів – процес екзотермічний. Причому введення замісника знижує теплоту полімеризації за рахунок сполучення замісника з подвійним зв'язком.

Для мономерів, які полімеризуються по зв'язку C=O, теплоти полімеризації значно менші і близькі до нуля. Саме тому не можна отримати стійкий полімер на основі альдегідів і кетонів (виключаючи поліформальдегід), оскільки вони термодинамічно стійкі при від'ємних температурах.

9.1. Радикальна полімеризація

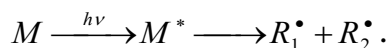
Радикальна полімеризація ініціюється вільними радикалами – активними частинками, що мають неспарені електрони. Вільні радикали можуть виникнути в результаті дії на систему фізичних факторів, а також суто хімічним шляхом – при гомолітичному розпаді сполук з відносно невисокими енергіями зв'язку або в результаті протікання окисно-відновних процесів.

Основні стадії радикальної полімеризації: *ініціювання, ріст ланцюга, обрив ланцюга і передача ланцюга.*

При дії фізичних факторів можливі *термічне, фотохімічне і радіаційно-хімічне ініціювання.*

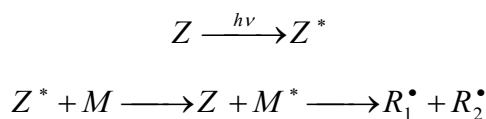
Термічне ініціювання. Помітне при температурі вище 100 °С. Часто обумовлене розпадом випадкових домішок. Чисті мономери (стирол і метилметакрилат) самоініціюються в ході бімолекулярної реакції.

Фотохімічне ініціювання. При дії УФ-світла з мономера можуть утворитися вільні радикали:



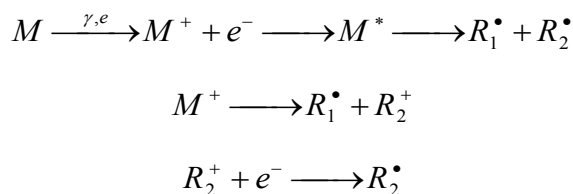
Якщо мономер не поглинає світло у використовуваній області, то необхідне використання фотосенсибілізатора (сполуки з розвиненою системою спряження,

наприклад, бензофенон $C_6H_5CO C_6H_5$). У деяких випадках добавка може діяти як фотоініціатор (самі розпадається на радикали, наприклад, перекиси).



Швидкість фотоініційованої полімеризації пропорційна кореню квадратному з інтенсивності опромінення і концентрації фотосенсибілізатора.

Радіаційно-хімічне ініціювання. Молекули мономера при дії прискорених електронів або γ -випромінювання іонізуються, а потім дають радикали:



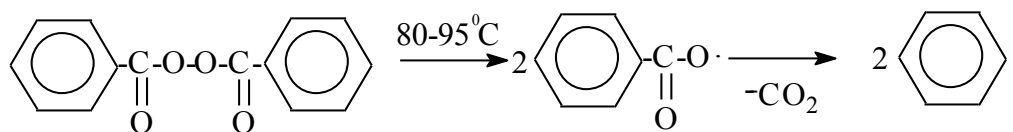
Енергія збудження може перевищити енергію розриву хімічного зв'язку, в результаті молекула розпадається на радикали. Таким чином можна ініціювати *привиту полімеризацію*.

Часто для ініціювання в мономер вводять **ініціатори**, т.зв. *хімічне ініціювання*. Ініціаторами є речовини, що легко розпадаються з утворенням вільних радикалів.

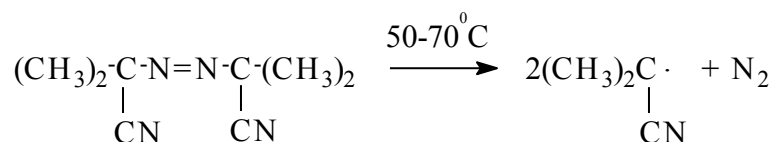
Хімічне ініціювання. Термічний, фото- і радіаційно-хімічний способи ініціювання хоча і мають ряд переваг, проте супроводжуються різними побічними реакціями (розгалуження, деструкції і т.д.), тому частіше використовують хімічне ініціювання.

В якості речовин-ініціаторів використовують речовини, що легко розпадаються на радикали (перекиси, азосполуки), або окиснювально-відновні системи.

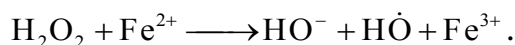
Перекис бензоїлу:



Азобісізообутиронітрил (динітрил азобісізомаєсної кислоти - ДАК):



Реактив Фентона (при полімеризації при низьких температурах до 0 °С у водних або емульсійних середовищах):



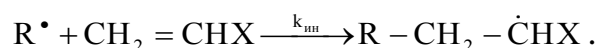
В органічних середовищах окисно-відновне ініціювання проводять ацилперекисами, використовуючи як відновники аміни.

Ініціатор	T _{застосування} , °С	E _{ін} , кДж/моль	Эф. ін., <i>f</i>
перекис третбутилу	120–140	166,7	1,00 (стирол)
перекис бензоїлу	60–90	130,2	0,83 (стирол)
ДАК	40–70	123,9	0,5–0,7

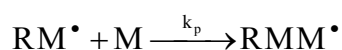
Утворені радикали можуть знову з'єднатися в «клітці», утвореній молекулами мономеру і розчинника (ефект клітки або первинної рекомбінації), тому відношення радикалів, що ініціюють полімеризацію, до загальної кількості радикалів, що утворилися при розпаді ініціатора, називається *ефективність ініціювання f*.

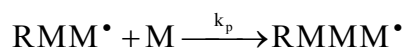
Вибір ініціатора найчастіше обумовлений його розчинністю в мономері або розчиннику і температурою процесу. Енергія активації хімічного ініціювання коливається від 110 до 170 кДж / моль. При окисно-відновному ініціюванні енергія активації знижується до 42 кДж / моль.

Радикал, що утворюється при розпаді ініціатора, приєднується до подвійного зв'язку мономера і починає реакційний ланцюг:

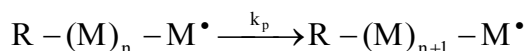


Зростання ланцюга полягає в послідовному приєднанні молекул мономера до активного центру. При цьому розвиток кінетичного ланцюга (передача активного центру) супроводжується утворенням матеріального ланцюга (макромолекули):



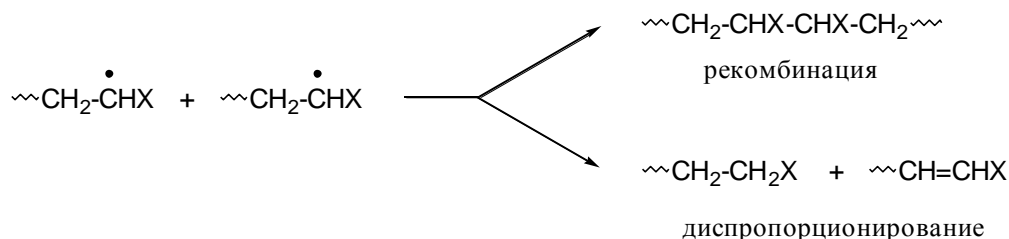


.....



Стадія зростання ланцюга характеризується малою енергією активації (12–40 кДж/моль) і великою швидкістю реакції (для більшості мономерів $k_p = 10^2$ – 10^4 л/моль·с. Константи швидкості і енергія активації росту ланцюга залежать від природи мономеру і параметрів реакційного середовища.

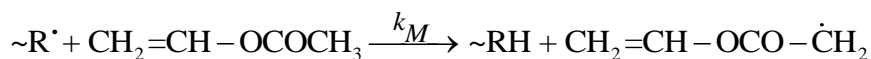
Обрив ланцюга відбувається в результаті загибелі активних центрів. Зазвичай це призводить до обриву матеріального і кінетичного ланцюга. Енергія активації обриву становить 8–17 кДж/моль і в основному визначається енергією активації дифузії радикалів. Обрив може наступити при будь-якій довжині макромолекули в результаті взаємодії двох макрорадикалів:



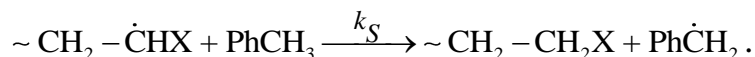
а також при взаємодії зростаючих макрорадикалів з низькомолекулярними речовинами (ініціаторами, інгібіторами і ін.). Час життя зростаючих макрорадикалів короткий (10^{-6} – 10^{-9} с), однак при зниженні температури і збільшенні в'язкості системи він зростає внаслідок зменшення рухливості макрорадикалів і зниження швидкості обриву ланцюга. Кінетичний режим полімеризації змінюється дифузійним, а стаціонарність процесу порушується. Збільшення часу життя макрорадикалів при підвищенні в'язкості системи призводить до прискорення полімеризації після досягнення певної швидкості конверсії (*гель-ефект*). Наприклад, при полімеризації в масі при 15–25 % перетворення мономера в полімер в'язкість збільшується в 10 000–100 000 разів, а після склування полімеризація зупиняється, причому ступінь перетворення зупиняється на 80–95 %. Гель-ефект розширює ММР до коефіцієнта

полідисперсності 5–10. Часто є справедлива рівність $k_o \cdot \eta = const$, тобто чим вище в'язкість, тим менша ймовірність обриву ланцюга.

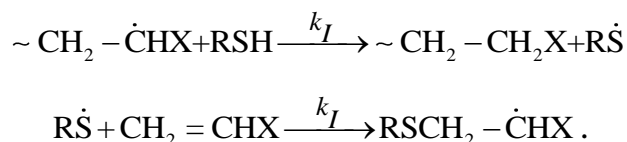
Передача ланцюга відбувається при відриві радикалом атома або групи атомів від будь-якої молекули (передавача ланцюга). Наприклад, передача ланцюга може здійснюватися через молекулу мономера (вінілацетату):



або через молекулу розчинника (толуолу):



Або через спеціальні речовини, що вводяться (регулятори росту), наприклад, меркаптани:



При цьому зберігається кінетичний ланцюг, але матеріальний ланцюг припиняє рости і молекулярна маса утворюваного полімеру знижується. Здатність до участі в передачі ланцюга при радикальній полімеризації характеризують константами передачі ланцюга на мономер, на розчинник, на інгібітор і т.д.:

$$\begin{aligned} C_M &= k_M / k_n, \\ C_S &= k_S / k_n, \\ C_I &= k_I / k_n \end{aligned}$$

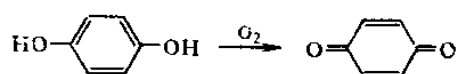
Для більшості мономерів значення C_M невелике $(0,1-5) \cdot 10^{-4}$. Однак при полімеризації мономерів, що містять рухливі атоми водню, значення C_M істотно збільшується, наприклад для вінілацетату $C_M = 2 \cdot 10^{-3}$, а для аллілових мономерів аномально велика (один акт передачі ланцюга на 4-10 актів приєднання мономера, тому їх швидкість полімеризації низька і виходять низькомолекулярні продукти).

З розчинників високі значення $C_S = 9 \cdot 10^{-3}$ (при полімеризації стиролу) має CCl_4 . Для деяких сполук $C_S \geq 1$ – це регулятори полімеризації, наприклад,

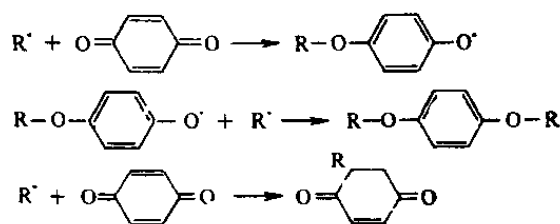
меркаптани $n\text{-BuSH}$ ($C_S=2,2$), CBr_4 ($C_S=1,4$). Це високоактивні передавачі ланцюга, звані регуляторами молекулярної маси полімерів. Найінертнішим розчинником є бензол $C_S=10-5$.

Для інгібіторів полімеризації $C_I \gg 1$ (запобігають самочинній полімеризації мономера при зберіганні). Інгібітори можуть приєднуватися до радикалу з утворенням стабільного радикала, нездатного продовжувати кінетичний ланцюг, або насиченої сполуки (якщо інгібітор – стабільний радикал).

Наприклад, часто використовують гідрохінон, який є активним при наявності домішок кисню:

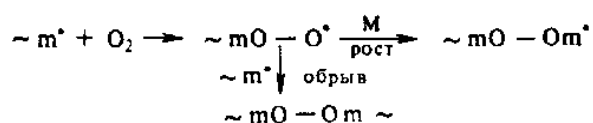


Далі хінон бере участь в реакціях з радикалами росту:



Константа $C_i=518$ для бензохінону при полімеризації стиролу при 50°C .

Інгібуючий вплив кисню на процес радикальної полімеризації можна пояснити схемою:



Полімеризація не почалась поки не витратиться кисень. При полімеризації стиролу для кисню $C_i=14600$ при 50°C . Перекисні радикали малоактивні і беруть участь в обриві ланцюга, але можуть з малою швидкістю брати участь і в реакціях росту.

Крім усього іншого можлива передача ланцюга на полімер, особливо при полімеризації до глибоких ступенів перетворення (так отримують промислові полімери) в блоці. При цьому збільшується розгалуженість макромолекул:

$$\rho = -C_p \left[1 + \frac{1}{x} \ln(1-x) \right],$$

де ρ – щільність розгалуження (число розгалужень на одну елементарну ланку), C_p – константа передачі на полімер, x – ступінь конверсії.

Для зменшення впливу розгалуження (можливі зшивання!) вводять регулятори або проводять процес полімеризації гетерофазно.

9.2. Іонна полімеризація

Іонна полімеризація – це ланцюговий процес, в якому приєднання мономера до зростаючих ланцюгів відбувається гетеролітично. Активними центрами на кінцях ланцюгів є іони, що утворюють з протиіонами пару, які генеруються під дією каталізаторів або іонізуючих випромінювань. Ступінь поділу компонентів іонної пари може бути різна. Зазвичай виділяють три характерних випадки:

	Катіонний активний центр	Аніонний активний центр
поляризований зв'язок	$\sim m^{\delta+} - A^{\delta-}$	$\sim m^{\delta-} - K^{\delta+}$
міцна іонна пара	$\sim m^+ A^-$	$\sim m^{\delta-} K^+$
вільні іони	$\sim m^+$	$\sim m^-$

Кожна з цих форм активного центру суттєво відрізняється за активністю. Тому для іонної полімеризації *характерний більший вплив природи реакційного середовища на швидкість процесу і структуру утвореного полімеру*, оскільки в системі можуть співіснувати іонні центри різного типу, причому їх співвідношення змінюється при зміні температури. При зміні здатності середовища до дисоціації та сольватації процеси іонної полімеризації ускладнюються різними супутніми ефектами (ізомеризацією, димеризацією, утворенням нестереорегулярного полімеру та ін.).

Вбудовування мономера в зростаючий полімерний ланцюг здійснюється між зарядженим кінцем зростаючого макроланцюга і протиіоном, при цьому можуть створюватися умови, які сприяють впорядкуванню структури полімеру.

Іонна полімеризація протікає через послідовні елементарні *стадії*: ініціювання, росту ланцюга, передачі і обриву ланцюга.

Вплив механізму полімеризації стиролу на швидкість росту ланцюга
(при 298К)

Механізм	k_p , л/моль·с
Радикальний	35
Катіонний	
вільні іони	$3.5 \cdot 10^6$
іонні пари	7.7
Аніонний	
вільні пари	$6.5 \cdot 10^4$
іонні пари	80

Особливістю іонних полімеризаційних процесів є мала ймовірність кінетичного обриву ланцюга, тому що зростаючі ланцюги зберігають активність і після вичерпання мономера. Такі ланцюги називають «живими». Цей ефект використовують для отримання блок-співполімерів.

Значення енергій активації іонної полімеризації значно нижче в порівнянні з радикальною полімеризацією, тому вони проводяться при низьких температурах, часто негативних, оскільки при зниженні температури збільшується стійкість іонних пар.

Істотний характер має вибір розчинника. Потрібен розчинник, який має хорошу сольватуючу здатність, не замерзає при зниженні температури, а також не реагує з каталізаторами іонної полімеризації. Найбільш придатними розчинниками, що відповідають цим вимогам, є: CH_3Cl хлористий метил, C_5H_{12} пентан, Ph-NO_2 нітробензен і деякі інші. У таких розчинниках при збільшенні сольватуючої здатності збільшується відстань між іонами в іонній парі, а отже змінюється активність центру полімеризації.

Змінюючи природу іона або протиіона в гетерополярному ініціаторі, можна направити його дію на розкриття певних зв'язків в мономере $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, епоксидних циклів і т.д. У тому числі іоноактивні ініціатори здатні ініціювати полімеризацію мономерів, що не полімеризуються за радикальним механізмом (гомологи етилену, дієни, гетероциклічні сполуки).

Вирішальне значення має хімічна будова мономера. Вінільні мономери з електронодонорними замісниками (ізобутилен, вінілові ефіри) полімеризуються за катіонним механізмом, а з електроноакцепторними (акрилонітрил, акрилати) за аніонним. Стирол полімеризується за різними механізмами, оскільки за рахунок сполучення з кільцем можуть стабілізуватися і позитивні, і негативні, і радикальні центри.

Іонна полімеризація гірше вивчена, ніж радикальна. Немає єдиної кінетичної схеми і кожен випадок описується своїми особливостями кінетики.

9.2.1. КАТІОННА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ

Вперше здійснив Бутлеров в 1877 році полімеризацію ізобутилену в присутності сірчаної кислоти.

Активний центр: зростаючий ланцюг, що має позитивний заряд – карбокатион.

Мономери: похідні етилену з електронодонорними замісниками, карбонільні гетероциклічні сполуки, нітрили. Для ряду мономерів полімеризація можлива лише за катіонним механізмом (ізобутилен, триоксан, тетрагідрофуран). Здатність вінілового мономера до реакцій росту за катіонним механізмом залежить від ступеня нуклеофільності подвійного зв'язку і можливості утворення нуклеофільними групами мономера незворотніх комплексів з електрофільними агентами (катионом або кислотою Льюїса).

Каталізатори:

- протонні кислоти: HClO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl і ін.;
- апротонні кислоти (кислоти Льюїса, каталізатори Фріделя-Крафтса), що відносяться зазвичай до групи координаційно-ненасичених солей металів, тобто MeX_n (де Me – метал, X – найчастіше галоген): BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , FeCl_3 і ін. Активні у присутності співкаталізаторів - галогеналкілів, води, спиртів та інших сполук, що є донорами іонів гідрогену.

Також під впливом випромінювань високої енергії і ряду інших реагентів: карбенієвих Ph_3C^+ , оксонієвих R_3O^+ солей з комплексним протиіоном ($[\text{SbCl}_6]^-$,

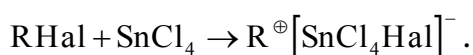
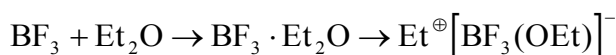
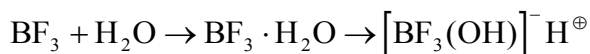
[PF₆]⁻), алкілпохідних металів ZnR₂, AlR₃, галогенів і міжгалогенних сполук: I₂, ICl, IBr.

Активність каталізаторів може бути різна – наприклад, полімеризація ізобутилену в присутності BF₃ відбувається з вибухом, з AlBr₃ за кілька хвилин, а з TiCl₄ протягом годин.

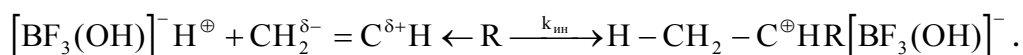
Реакція ініціювання полягає у взаємодії катіона з мономером. У найпростіших, але досить рідкісних випадках, катіони отримують при дисоціації каталізатора, наприклад:



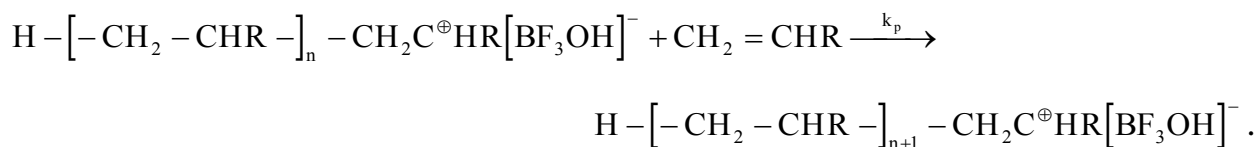
комплексу каталізатора і співкаталізатора:



Потім при взаємодії з мономером катіони зміщують на себе електронну густину π-зв'язку з подальшим утворенням σ-зв'язку катіона з β-вуглецевим атомом мономера (по відношенню до замісника):



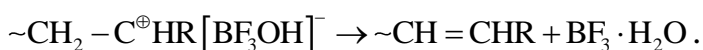
Ріст ланцюга при катіонній полімеризації відбувається шляхом приєднання мономера до макрокатіонів або шляхом його вбудовування по іонній парі, що знаходиться на кінцях зростаючих ланцюгів:



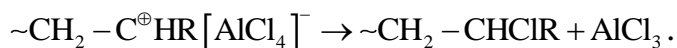
Швидкість зростання залежить від ступеня розділення іонів в іонній парі. Найбільш активними є вільні іони. Тому збільшення полярності розчинника, як правило, призводить до зростання швидкості катіонної полімеризації, через збільшення ступеня дисоціації іонної пари.

Оскільки реакція дисоціації іонної пари зазвичай екзотермічна, часто енергія активації процесу катіонної полімеризації негативна. Тобто зниження температури призводить до збільшення швидкості катіонної полімеризації.

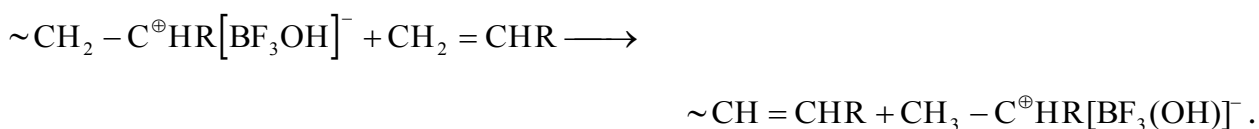
Обрив ланцюга найчастіше відбувається в результаті мономолекулярної реакції дезактивації активного центру шляхом внутрішньомолекулярної передачі катіона водню:



При цьому можлива також рекомбінація іонної пари:



Передача ланцюга на мономер відіграє виняткову роль в катіонній полімеризації, оскільки вона визначає граничні значення молекулярної маси полімерів. Ця реакція протікає в результаті міжмолекулярної передачі катіона гідрогену:



Енергія активації цього процесу позитивна, тому для збільшення молекулярної маси полімеру катіонну полімеризацію проводять при низьких температурах (до $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$). При цьому збільшується молекулярна маса і зростає швидкість процесу катіонної полімеризації.

Кінетика катіонної полімеризації. У більшості випадків швидкість катіонної полімеризації пропорційна концентраціям мономера і каталізатора. Однак в результаті існування різних форм активних центрів, що відрізняються за активністю (різниця в швидкостях приблизно в 10^6 разів), часто залежність швидкості процесу має більш складний вигляд. Співвідношення різних типів катіоноактивних центрів залежить від діелектричної проникності середовища ϵ , основності компонентів і наявності домішок, здатних взаємодіяти з каталізатором. Наприклад, в середовищі CCl_4 активні центри більш ніж на 95 % мають ковалентну форму, а в CH_3NO_2 – іонну. Інший приклад: полімеризація стиrolу в присутності HClO_4 при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ в суміші дихлоретанк і чотирьохлористого вуглецю

прискорюється в 10 000 разів при зміні ϵ в межах 2.3–9.7 (шляхом зміни співвідношення розчинників).

Іноді в процесі полімеризації відбувається помітна зміна співвідношення між активними центрами, які знаходяться в вигляді іонних пар і вільних іонів, що фіксується по зміні ϵ . Крім того, активні центри можуть перебувати в несольватованій формі, а також у формі, сольватованій мономером, полімером і розчинником.

Рівняння балансу активних центрів в момент часу τ для цієї системи має вигляд:

$$[K_0^\oplus] = [K^\oplus] + (k_M [K^\oplus] \cdot [M] + k_P [K^\oplus] \cdot [P] + k_S [K^\oplus] \cdot [S]) \cdot \tau,$$

де $[K_0^\oplus]$ – загальна концентрація активних центрів,

$[K^\oplus]$ – концентрація несольватованих центрів,

k_M, k_P, k_S – константи швидкості комплексоутворення центрів з мономером, полімером і розчинником.

При зростанні ланцюга переважно на центрах, сольватованих мономером, рівняння швидкості полімеризації можна записати у вигляді:

$$-\frac{dM}{d\tau} = k_p [M] \cdot [K_M^\oplus] = \frac{k_p k_M [M]^2 [K_0^\oplus]}{1 + k_M [M] + k_P [P] + k_S [S]}.$$

Звідси випливає, що константа швидкості росту ланцюга k_p залежить від концентрації і сольватуючої здатності всіх компонентів системи.

У промисловості катіонна полімеризація використовується для отримання поліізобутилену, бутилкаучуку, полівінілізобутилового ефіру, співполімерів етиленоксиду, а також великої кількості різноманітних олігомерних продуктів.

9.2.2. АНІОННА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ

Систематичне вивчення аніонної полімеризації ненасичених сполук почалося в 1920-х роках Лебедєвим, Циглером і ін.

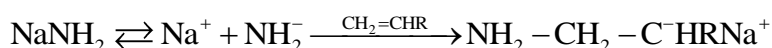
Активний центр при аніонній полімеризації несе частковий або повний негативний заряд.

Мономери, схильні до аніонної полімеризації, мають електронну густину C=C-зв'язку, знижену електроноакцепторним замісником (акрилати, акрилонітрил, етиленоксид, альдегіди, лактони, лактами, силоксани), або мають підвищену енергію спряження (стирол, дієни). Крім того, до аніонної полімеризації також схильні багато з карбонільвмісних сполук і гетероциклів, які мають зв'язки C=C, C=O, C=N і ін.

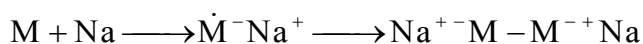
Каталізаторами є сильні основи, основи Льюїса, тобто донори електронів – лужні метали, похідні металів I і II групи (алкіл, арил, алкоголяти, амід). Процеси, що розвиваються за участю перехідних металів, відносять зазвичай до координаційно-іонної полімеризації. Крім того аніонна полімеризація може бути викликана електричним струмом і випромінюваннями високої енергії.

Реакція ініціювання може здійснюватися двома способами:

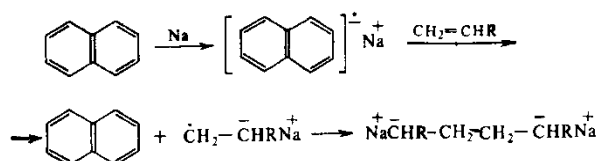
- за типом кислотно-основної взаємодії, в результаті приєднання до мономеру аніона або сполуки, що включає аніон, наприклад, ініціювання аніонної полімеризації вінілових мономерів амідом натрію в рідкому аміаку при низькій температурі:



- за типом окислення-відновлення, в результаті перенесення електрона між молекулами мономеру і каталізатора; наприклад, при реакції металів I групи, а також металорганічної сполуки елементів I і II груп. Акту ініціювання за участю металу передуює стадія утворення комплексу з переносом заряду (КПЗ) між каталізатором і мономером:



або між металом і ареном:



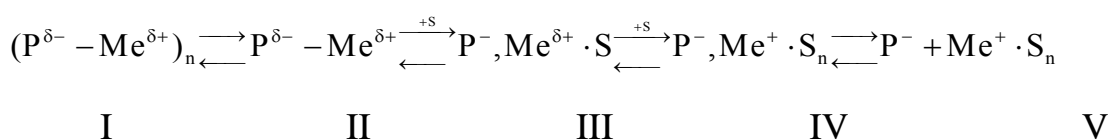
На другій стадії мономер витісняє нафталін з нафтилініду натрію, в результаті чого виходить, як і в першій системі, аніон-радикал мономера. Далі

відбувається рекомбінація аніон-радикалів з утворенням дианіонів, до яких приєднується мономер.

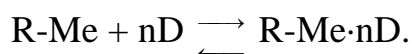
Процеси за типом окислення-відновлення характерні також для електрохімічного і радіаційно-хімічного ініціювання. В принципі, при такому механізмі можливий паралельний розвиток аніонних і радикальних реакцій, проте в реально вивчених системах випадків з помітною участю радикальних процесів не виявлено.

Особливістю аніонної полімеризації неполярних мономерів є асоціація каталізатора і зростаючих ланцюгів в неполярних розчинниках і дисоціація іонних пар на вільні іони в полярних середовищах.

Активність аніонного каталізатора – металлалкілу MeR знаходиться в прямій залежності від полярності зв'язку Me-C, а також від розчинника, причому активні центри можуть існувати у вигляді ковалентних поляризованих молекул (II), їх асоціатів (I), іонних пар різного ступеня сольватації (III, IV), вільних іонів (V), що різняться за реакційною здатністю і стереоспецифічністю:



Полімеризація неполярних мономерів (стиролу, бутадієну, ізопрену) у вуглеводневих розчинниках нерідко супроводжується індукційними ефектами внаслідок недостатньої швидкості ініціювання. Ці ефекти можна виключити введенням в систему **проторів** електронодонорного типу, які утворюють з ініціатором стехіометричні комплекси (прості ефіри, алкіламіни і ін.):



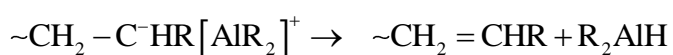
Присутність електронодонора в координаційній сфері металу призводить до збіднення електронами і ослаблення зв'язку Me-C. В реакціях, що протікають з розривом зв'язку Me-C, це рівнозначно підвищенню активності каталізатора. Наприклад, це явище сприяє 1,2 (3,4)-приєднанню дієнів і утворенню синдіотактичного поліметилметакрилату.

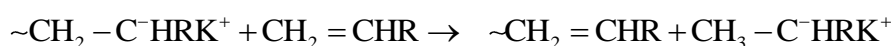
Ріст ланцюга для аніонної полімеризації характеризується відносною стабільністю активних центрів. Наприклад, для неполярних полімерів у вуглеводневих розчинниках сумарний процес включає практично лише стадії ініціювання та росту ланцюга (так звані "живі полімери", вперше описані М. Шварцем (США)). Це дозволяє створити умови для дослідження механізму аніонної полімеризації, а також для вирішення різних синтетичних завдань: отримання полімерів із заданим ММР, в т. ч. практично монодисперсних; синтезу полімерів і олігомерів з кінцевими функціональними групами, здатними до подальших перетворень поліконденсаційного або полімеризаційного типу, а також блок-співполімерів, прищеплених кополімерів і різних полімерів з регульованим типом розгалуження і ін.

Участь протиіона в актах зростання ланцюга обумовлює великі можливості впливу на мікроструктуру полімеру, аж до утворення в деяких випадках стереорегулярних і оптично активних полімерів. Найбільшою мірою орієнтуючий вплив протиіона проявляється у вуглеводневому середовищі, де присутній Li, найбільш стереоспецифічний з лужних металів, утворюються 1,4-полієни (з переважанням *цис*-структури у випадку ізопрену або з рівним вмістом *цис*- і *транс*-структур у випадку бутадієну) і ізотактичний поліметилметакрилат. Серед лужноземельних металів утворення *цис*-1,4-полідієнів і ізотактичного ПММА в найбільшій мірі сприяє Ва.

Реакції обриву і передачі ланцюга характерні для аніонної полімеризації мономерів з полярними функціональними групами. Це завжди більш складний процес, що супроводжується дезактивацією активних центрів при взаємодії з функціональними групами мономера і полімеру. Енергія активації побічних реакцій (як і передача ланцюга на розчинник в разі речовин з рухомим атомом водню, наприклад, толуолу), як правило, вище, ніж енергія зростання ланцюга; тому зниження температури сприяє зазвичай придушенню побічних реакцій.

Найчастіше загальною реакцією обриву ланцюга є перенесення гідрид-іона на протиіон або мономер:





Кінетика. Аніонна полімеризація характеризується великою різноманітністю механізмів реакцій і кінетичних схем. У кожному конкретному випадку вибір ініціаторів і умов проведення процесу обумовлений необхідністю синтезу полімеру певної структури і ММР. Швидкість аніонної полімеризації, особливо при помірних температурах, набагато вища швидкості радикальної полімеризації. Це пов'язано з більш високою діючою концентрацією активних частинок (вона може бути рівна вихідній концентрації ініціатора). Наприклад, для стиролу при 30 °С порядок абсолютної константи швидкості росту ланцюга (в л/моль·с) при переході від літєвих асоціатів II до вільних аніонів (V) змінюється від 10⁻¹ до 10⁵.

Загальна кінетична картина аніонної полімеризації істотно ускладнена згаданою вище множинністю форм існування активних центрів. Крім зазначених мають значення і більш складні утворення, наприклад, іонні трійники типу P⁻, Me⁺, P⁻. Тому навіть у разі живучих полімерів при швидкій стадії ініціювання, коли сумарна концентрація зростаючих ланцюгів дорівнює вихідній концентрації ініціатора [C₀], загальна швидкість реакції росту ланцюга (v_p) далеко не завжди описується простим рівнянням:

$$v_p = k_p \cdot [C_0][M]$$

$$\bar{p} = x \frac{n[M_0]}{[C_0]},$$

де [M₀] і [M] – початкова і поточна концентрації мономера,

x = 1 [M]/[M₀] – ступінь перетворення мономера,

n – кількість зростаючих кінців у макромолекулі.

Часто спостерігаються більш складні залежності загального виду:

$$v_p = \sum k_{p_i} [A_i^-] \cdot [M],$$

де враховується внесок різних форм активних центрів.

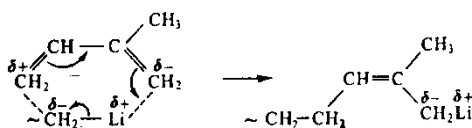
Зазвичай порядок реакції по ініціатору варіює від 1 до 0, а порядок по мономеру в більшості випадків дорівнює 1.

9.3. Іонно-координаційна полімеризація

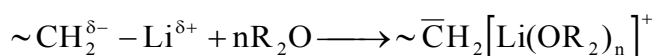
Іонно-координаційна полімеризація – це процес, при якому актові введення мономеру у зростаючий полімерний ланцюг передує акт його координації на активному центрі.

Координація мономера може відбуватися як при аніонній так і при катіонній полімеризації, але для аніонної полімеризації вона більш характерна.

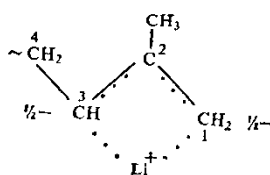
В 1954 р. А. А. Коротков одержав з ізопрену стереорегулярний каучук, застосовуючи як каталізатор літійорганічні сполуки. При полімеризації на літієві чи літійорганічних сполуках стереорегулярний *цис*-1,4-поліізопрен утворюється лише в середовищі вуглеводнів. Це пояснюється координацією мономера на полярному, але недисоційованому активному центрі $-C^{\delta-} - Li^{\delta+}$, в результаті чого мономерна ланка набуває конфігурації, що відповідає *цис*-1,4-структурі:



Додавання лиш декількох процентів електронодонорної сполуки (ефіру, тетрагідрофурану, алкіламіну) різко змінює мікроструктуру поліізопрену, переважає *транс*-1,4- (80–90 %) та 3,4-структура (10–20 %). Електронодонорна сполука поляризує зв'язок $-C^{\delta-} - Li^{\delta+}$ до розділення на іони:



У цьому випадку відбувається координація іона Li^+ з кінцевою ланкою макроіону, яка має алільну структуру. В алільній структурі π -електрони делокалізовані. З врахуванням цього координацію іону Li^+ з макроіоном можна представити як циклічну структуру:

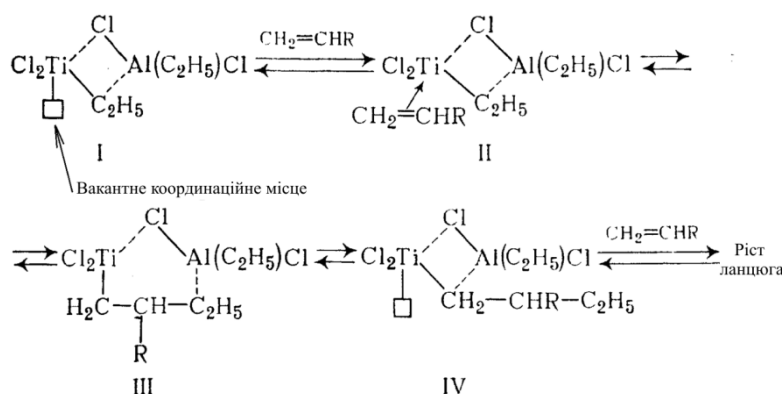


що приводить до *транс*-1,4- та 3,4-структур.

В 1955 р. німецький хімік Карл Циглер (для одержання поліетилену в м'яких умовах 50–80 °С, 1 МПа) та італійський хімік Джуліо Натта (для одержання поліпропілену та полістиролу, що кристалізуються) запропонували каталітичну систему з триетилалюмінію і хлориду титану.

Зокрема Натта зі співробітниками в Мілані дослідили методом дифракції рентгенівських променів полімери, одержані з пропілену, і виявили, що деякі вивчені полімери, одержані в результаті полімеризації мономеру під дією продуктів реакції триалкілалюмінію з хлоридом титану (каталізатор Циглера) або під дією триоксиду хрому, нанесеного на оксид алюмінію, має значно регулярнішу структуру, ніж інші полімери поліпропілену. Стереорегулярність полімеру у значній мірі впливає на його фізичні властивості. Наприклад, звичайний атактичний поліпропілен – м'який гумоподібний матеріал, а ізотактична модифікація є волокнистим матеріалом, який можна пряди і ткати. Тому не дивно, що Натта і Циглер одержали Нобелівську премію в 1963 р. за відкриття стереорегулярних полімерів і каталізаторів, необхідних для їх отримання.

Типовими каталізаторами іонно-координаційної полімеризації є сполуки перехідних металів d-груп IV–VIII груп (Ti, V, Cr), що утворюють з алюмінійалкілом (або іншими органічними сполуками неперехідних металів I–III груп) σ -зв'язок (I) Me–C, але зберігають здатність утворювати π -зв'язки (II) – група каталізаторів Циглера-Натта:



В акті координації мономер виступає як донор π -електронів, а перехідний метал каталізатора – Ti, завдяки наявності вакантних d-орбіталей, є акцептором (II). Утворення π -комплексу мономер – Ti приводить до ослаблення зв'язку Ti–C, “вбудовування” мономеру по цьому зв'язку полегшується (III).

Ріст ланцюга здійснюється шляхом вбудовування мономеру за типом “голова до хвоста”, що пов'язано з подоланням відносно низьких активаційних бар'єрів, ніж під час приєднання за іншими типами. Акт координації приводить до певної **орієнтації** молекули мономеру, забезпечуючи розкриття подвійного зв'язку і відбір **строго визначеної конформації** мономеру при вбудовуванні в полімерний ланцюг. У цьому випадку полімерний ланцюг буде мати стереорегулярну ізотактичну структуру. Якщо конформації мономеру, що відбираються в акті вбудовування, протилежні і чергуються регулярно, то утворюється стереорегулярна синдіотактична послідовність. Відомі гетерогенні та гомогенні каталізатори Циглера-Натта, на перших в основному утворюються ізотактичні, а на других можуть бути одержані також синдіотактичні полімери.

Стереоспецифічність каталітичних систем типу Циглера-Натта обумовлена впливом лігандного оточення в координаційній сфері перехідного металу, тоді як в реакціях радикальної та іонної полімеризації стереорегулювання здійснюється кінцевою ланкою зростаючого макроланцюга. Таким чином, ініціювання стереоспецифічної полімеризації відбувається **за тристадійним механізмом** – **координації, орієнтації та вбудовування.**

Каталізатори Циглера-Натта широко використовуються для полімеризації етилену, пропілену, дієнів та деяких полярних і гетероциклічних мономерів. В цих процесах інтенсивність реакцій обмеження росту ланцюга залежить від температури. Обрив ланцюга відбувається в результаті тих самих реакцій, що й при аніонній полімеризації, зокрема реакції переносу гідрид-іона на мономер або протиіон. Крім того молекулярну масу полімеру, що утворюється, можна регулювати також введенням в реакційне середовище агентів передачі ланцюга – водню та алюмінійгідриду.

Швидкість росту ланцюга може бути виражена кінетичним рівнянням, подібним як для аніонної полімеризації:

$$v_p = k_p [I]^\alpha [M]^\beta,$$

де [I] та [M] – концентрації ініціатора та мономера,
 α і β – порядки реакції за ініціатором та мономером.

В промисловості методом аніонно-координаційної полімеризації одержують *стереорегулярні каучуки та поліолефіни*.

9.4. Співполімеризація

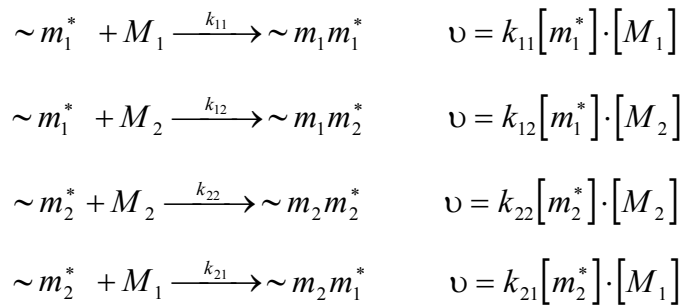
Співполімеризацією називають сумісну полімеризацію двох або більше мономерів. Вона широко використовується на практиці, оскільки є простим і дуже ефективним методом модифікації властивостей полімерів. Співполімеризація може бути радикальною, або іонною.

Найбільш поширена та вивчена бінарна співполімеризація. Для цього випадку можна вивести кінетично (або статистично) без конкретизації механізму та природи активних центрів **рівняння стану співполімеру** – залежність між складами співполімеру та вихідної суміші мономерів (як правило вони не рівні).

Припущення:

- постійна швидкість ініціювання;
- реакційна здатність активного центру постійна;
- всі стадії необоротні;
- мономер витрачається тільки на ріст ланцюга;
- існує стаціонарний стан;
- гомофазна полімеризація;
- співполімер одержується з $M_n \geq 10^4$.
- ступінь конверсії мономерів $< 5\%$, коли склад мономерної суміші мало відрізняється від вихідної.

У цьому випадку можна записати чотири реакції росту ланцюга:



Швидкості витрачання мономерів при співполімеризації рівні:

$$\begin{aligned} -\frac{d[M_1]}{dt} &= k_{11} [m_1^*] \cdot [M_1] + k_{21} [m_2^*] \cdot [M_1] \\ -\frac{d[M_2]}{dt} &= k_{22} [m_2^*] \cdot [M_2] + k_{12} [m_1^*] \cdot [M_2] \end{aligned}$$

Поділивши ці вирази, одержимо відношення концентрацій мономерних ланок в утвореному співполімері:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11} [m_1^*] \cdot [M_1] + k_{21} [m_2^*] \cdot [M_1]}{k_{22} [m_2^*] \cdot [M_2] + k_{12} [m_1^*] \cdot [M_2]}$$

У стаціонарному стані встановлюються стаціонарні концентрації активних центрів кожного типу. Умовою цього виду стаціонарності є:

$$k_{12} [m_1^*] \cdot [M_2] = k_{21} [m_2^*] \cdot [M_1],$$

звідси

$$[m_1^*] = \frac{k_{21}}{k_{12}} \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot [m_2^*].$$

Підставивши це значення в вираз відношень концентрацій мономерних ланок, після спрощення одержуємо **диференційне рівняння складу співполімера Майо-Льюїса**:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]},$$

де $r_1 = k_{11}/k_{12}$ та $r_2 = k_{22}/k_{21}$ – **константи співполімеризації**, або **відносні активності мономерів**, що рівні відношенню констант швидкостей приєднання до радикалів росту свого та “чужого” мономерів. Параметри r_1 та r_2 для будь-якої пари мономерів визначаються лише природою цих мономерів і температурою та не залежать від розчинника, ініціатора та агента передачі ланцюга.

Це рівняння зв'язує миттєві (поточні) концентрації мономерів у співполімері та мономерній суміші через величини відносних активностей мономерів.

За рівнянням можна знайти константи r_1 та r_2 при співполімеризації до 5–7 % глибини перетворення мономерів. При цій умові відношення $[M_1]/[M_2]$ можна вважати рівним заданому, а миттєвий склад – рівним середньому складу співполімеру, що утворюється на початковій стадії, тобто $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[m_1]}{[m_2]}$.

Тоді

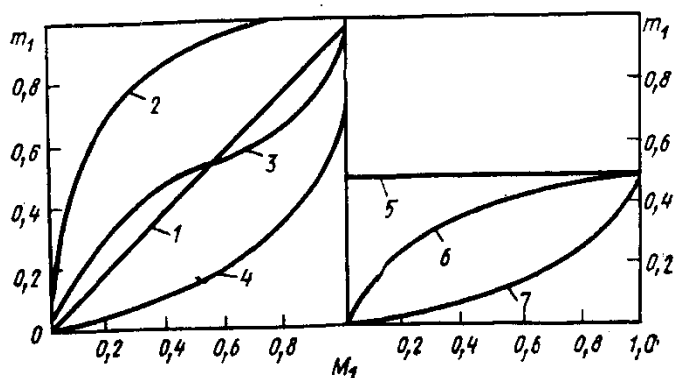
$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$$

Таким чином хімічний склад співполімеру (при малих ступенях перетворення) залежить від концентрацій мономерів та їх констант співполімеризації.

Замість абсолютних молярних концентрацій зручніше застосовувати відносні молярні частки.

Рівняння складу може бути вирішено графічно або аналітично. Існує ряд методів розв'язування рівняння.

Графічним виразом рівняння стану є **криві складу співполімеру**, від яких визначається константами r_1 та r_2 :



Крива	Константи	Розподіл ланок в ланцюгу співполімеру
1	$r_1 = r_2 = 1$ ідеальна співполімеризація	склад співполімеру = складу мономерної суміші; розподіл ланок статистичний
2	$r_1 > 1$ та $r_2 < 1$	співполімер збагачений більш активним

	(також крива 4)	мономером у всій області складу; розподіл ланок статистичний
3	$r_1 < 1$ и $r_2 < 1$ азеотропна співполімеризація при $M_1=0.5$	характерне чергування мономерних ланок, але не регулярне. Активні центри переважніше приєднують “чужі” мономерні
4	$r_1 < 1$ та $r_2 > 1$	див. криву 2
5	$r_1 \rightarrow 0$ и $r_2 \rightarrow 0$ умова $r_1 = 0$ означає, що $k_{11}=0$ або $k_{12} \gg k_{11}$	строге чергування мономерних ланок, при будь-якому складі мономерної суміші утворюється співполімер складу 1:1 (випадок для мономерів, що не дають гомополімерів, але утворюють співполімери)
6	$r_1 \rightarrow 0$ та $r_2 < 1$	див. криву 3
7	$r_1 \rightarrow 0$ та $r_2 > 1$	–
8	$r_1 > 1$ та $r_2 > 1$ (крива дзеркальна до кривої 3)	відбувається роздільна гомополімеризація мономерів без утворення співполімеру, в крайньому випадку блок-співполімеризація

Статистичний аналіз чергування ланок в ланцюгу співполімеру вказує на три випадки:

1. при r_1 та $r_2 = 1$ ланки обох типів розміщуються в полімерному ланцюгу випадково;
2. при r_1 та $r_2 < 1$ ймовірність чергування ланок збільшується;
3. при r_1 та $r_2 \rightarrow 0$ можна одержати співполімер із регулярним чергуванням мономерних ланок.

Точка перетину кривої 3 (або кривої 8) з прямою 1 відповідає азеотропній співполімеризації (коли склад співполімеру рівний складу мономерної суміші).

Існує напівемпіричний підхід до визначення констант співполімеризації, запропонований **Алфреєм** та **Прайсом** (для радикальної співполімеризації). В цьому методі реакційна здатність мономерів по відношенню до радикалів характеризується двома параметрами: резонансною стабілізацією та полярним

фактором. Наприклад, константу швидкості однієї з реакцій співполімеризації (приєднання мономеру M_2 до макрорадикалу $\sim m_1$) можна записати так:

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2),$$

де P_1 – фактор, що враховує резонансну стабілізацію радикала $\sim m_1$;

Q_2 – фактор, що характеризує резонансну стабілізацію мономера M_2 ;

e_1 и e_2 – полярні фактори мономерів M_1 та M_2 , а також відповідних їм радикалів росту.

Аналогічно записуються константи інших елементарних реакцій співполімеризації. Після підстановки скорочень одержують такі вирази:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp\{-e_1(e_1 - e_2)\} \quad r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp\{-e_2(e_2 - e_1)\}$$

$Q - e$ параметрами охарактеризовано багато мономерів при використанні стиролу як стандартного мономеру. Вибір стиролу обумовлений тем, що він співполімеризується з більшістю мономерів.

Мономер	Q	e
Стирол (стандарт)	1.0	-0.80
Метилметакрилат	0.74	0.40
Пропілен	0.002	-0.78
Бутадієн	2.39	-1.05

Застосування рівняння Майо-Льюїса для розрахунку складу співполімеру при *глибоких ступенях перетворення* ускладнюється тим, що в ході полімеризації мономерна суміш збіднюється більш активним мономером (крім азеотропної співполімеризації).

Співполімери, одержані полімеризацією до глибоких ступенів перетворення, містять фракції різного складу (хімічно неоднорідні фракції), тобто є композиційно неоднорідними. Зазвичай це негативно відображається на властивостях співполімеру, тому розробка методів одержання композиційно однорідних співполімерів є важливим практичним завданням, оскільки в промислових процесах сумарні конверсії досягають 50–60 %.

Для визначення очікуваного розподілу співполімеру за складом при різних конверсіях можуть використовуватися різні методи. Найбільшого поширення при

глибоких ступенях перетворення отримала інтегральна форма рівняння складу(метод Скейста-Майєра):

$$\ln \frac{[M]}{[M]_0} = \int_{(M_1)_0}^{M_1} \frac{dM_1}{m_1 - M_1},$$

де $[M]$ – кількість молей обох мономерів,

m_1, M_1 – мольні частки елементарних ланок у співполімері та молекул мономера в суміші мономерів, відповідно.

На основі відомих значень r_1 та r_2 за цим рівнянням можна визначити залежність m_1 від M_1 , а також зафіксувати зміну складу мономерної суміші та складу співполімеру залежно від ступеня конверсії: $x = 1 - \frac{[M]}{[M]_0}$.

Запропонований розподіл співполімеру за складом представляють у вигляді інтегральних і диференціальних кривих розподілу за складом, для побудови яких використовують кінетичні дані по співполімеризації, а також дані фракціонування співполімерів за складом. Аналізуючи ці криві, можна оцінити неоднорідність співполімерів за складом, а також механізм та особливості процесу співполімеризації. Для кількісної оцінки неоднорідності застосовують параметри неоднорідності:

$$\Theta = \sum_i \omega_i \alpha_i^2 - \left(\sum_i \omega_i \alpha_i \right)^2,$$

де α_i – склад ,

ω_i – масова частка i -тої фракції.

Для однорідного співполімеру $\Theta = 0$. Чим більше параметр неоднорідності, тим більш неоднорідним буде співполімер за складом.

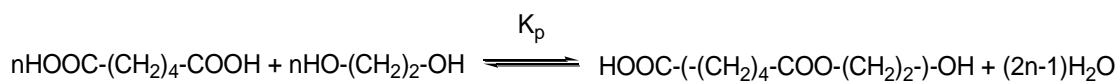
У промислових процесах, коли стоїть завдання одержання однорідного продукту, керуються такими положеннями:

1. Підбирають мономерні пари з константами співполімеризації, близькими до 1, так щоб склад мономерної суміші мінімально змінювався в ході реакції.
2. Реакцію проводять по можливості ближче (або в точці) до азеотропного складу.

3. Обмежуються мінімально можливими конверсіями.
4. Зберігають склад мономерної суміші постійною, додаючи в ході реакції до реакційної суміші більш активний співмономер.

9.5. Поліконденсація

Поліконденсація – це синтез полімерів при взаємодії бі- або поліфункціональних мономерів або олігомерів, що зазвичай супроводжується виділенням низькомолекулярного продукту (води, спирту, аміаку, галогеноводню, відповідних солей та ін.). Наприклад, одержання поліестерів:



Реакційними (активними) центрами при поліконденсації можна вважати функціональні групи.

Процеси поліконденсації відіграють велику роль в природі і техніці. Поліконденсація лежить в основі утворення всіх природних ВМС: білків, целюлози, крохмалю, нуклеїнових кислот та ін. Перше промислове виробництво синтетичного полімеру фенолформальдегідної смоли (Л. Бакеланд, 1909), ґрунтується на реакціях полімеризації. Значний внесок у розвиток знань про процеси поліконденсації мали роботи вчених В.В. Коршака, Г.С. Петрова, К.Д. Андріанова, У. Карозерса, П. Флори, П. Моргана. На даний час за методом поліконденсації одержують більш ніж 30 % від загального об'єму виробництва полімерів.

9.5.1. Класифікація і термінологія

Лінійна поліконденсація – поліконденсація біфункціональних мономерів.

Тримірна поліконденсація – поліконденсація, в якій бере участь хоча б один мономер, що має більше двох функціональних груп.

У кожному випадку утворюються, відповідно, *лінійні* та *сітчасті* полімери.

Поліциклоконденсація – важливий різновид поліконденсації, при якому

продукт лінійної поліконденсації піддається *внутрішньомолекулярній циклізації* (проходить у дві стадії: лінійна поліконденсація, а далі циклізація). Застосовується для одержання термостійких полімерів.

За типом (і кількістю) мономерів, що беруть участь в реакції, розрізняють:

- **гомополіконденсацію** (бере участь один мономер з різними функціональними групами, наприклад, одержання поліаміду з амінокислоти – *гетерофункціональна* поліконденсація, або простого поліефіру з гліколю – *гомофункціональна* поліконденсація);
- **гетерополіконденсацію**, коли взаємодіють мономері з різними функціональними групами, наприклад, одержання поліестеру з гліколевої та двоосновних кислот (иноді зустрічається термін – **співполіконденсація**).

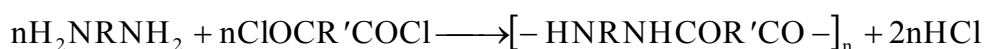
Поліконденсація – ступінчастий процес, при якому мономері, взаємодіючи один з одним, витрачаються на порівняно ранній стадії реакції, а високомолекулярний полімер утворюється, як правило, в результаті взаємодії олігомерів, що раніше утворилися, та полімерних ланцюгів при глибині перетворення функціональних груп, близькій до 100 % – на відміну від полімеризації, де високомолекулярні продукти утворюються при невисоких ступенях конверсії мономера. Причому проміжні олігомерні продукти при поліконденсації можна виділити.

При поліконденсації часто можливі *оборотна* та різноманітні *обмінні* реакції. Залежно від частки цих реакцій розрізняють **рівноважну** (оборотну) поліконденсацію, коли частка вищезгаданих, особливо оборотної, реакцій велика, а також **нерівноважну** (необоротну), коли ці реакції не практично не чинять впливу на процес утворення полімеру. До першої умовно відносять поліконденсацію з константою рівноваги $K_p > 10^3$, до другої – з $K_p < 10^3$ (як правило 0.1–10). При нерівноважній поліконденсації в основному утворюються значно більш високомолекулярні полімери ($MM > 100\ 000$), ніж при рівноважній ($MM \sim 20\ 000\text{--}30\ 000$).

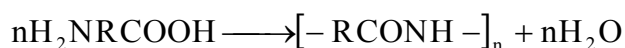
9.5.2. Мономери

Як мономери в поліконденсації використовують сполуки, що містять у молекулі **не менше двох** функціональних груп. Їх можна розділити на **три основних типи**:

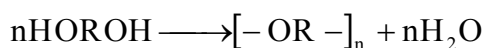
1) Мономери (наприклад, діаміни або дихлорангідриди дикарбонових кислот), що містять у молекулах *однакові функціональні групи, не здатні за певних умов реагувати між собою*. Полімер у цьому випадку утворюється в результаті поліконденсації різних мономерів, здатних взаємодіяти один з одним, наприклад:



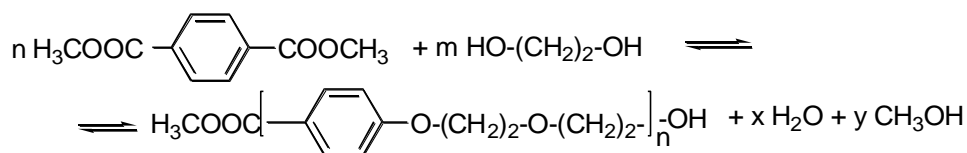
2) Мономери (наприклад, гідроксикислоти або амінокислоти), що містять *різні функціональні групи, які здатні реагувати один з одним*, в результаті чого утворюється полімер, наприклад:



3) Мономери, що містять *однакові функціональні групи, здатні реагувати між собою за даних умов*, наприклад, гліколі, поліконденсація яких приводить до утворення поліетерів:

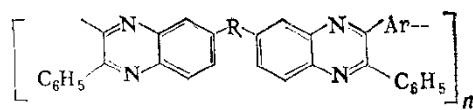


В умовах поліконденсації можливі випадки, коли функціональні групи одного або декількох мономерів реагують *як один з одним, так і між собою*, обумовлюючи появу *різноланковості* полімерів. Прикладом може бути утворення, разом із естерними, екерних зв'язків (діетиленглікольних фрагментів) під час синтезу поліетилентерефталату з диметилтерефталату та етиленгліколю:



Функціональність і активність функціональних груп мономеру залежить від його будови, умов поліконденсації та природи мономера, який з ним реагує. При цьому з визначених поліфункціональних мономерів (мономери з кількістю функціональних груп більше двох) одержують і лінійні, і сітчасті полімери. Так,

при поліконденсації тетрафункціональних мономерів: *біс*-(*о*-фенілендіамінів) з *біс*-(α -дикетонами) утворюються лінійні, плавкі та розчинні поліфенілхіноксаліни:



а при взаємодії тих самих тетрафункціональних мономерів з дихлорангідридами дикарбонових кислот одержують розгалужені та сітчасті поліаміди.

Тому розрізняють **можливу, практичну і відносну** (визначається як відношення практичної функціональності до можливої) **функціональності мономерів**. Але часто обмежуються розглядом **середньої функціональності**:

$$\bar{f} = \frac{\sum nf}{\sum n},$$

тобто середня кількість функціональних груп, що припадають на одну молекулу.

Для поліконденсації найчастіше використовують мономері з *аміно-, карбокси-, гідрокси-, меркаптогрупами*, з яких одержують найважливіші типи **поліконденсаційних полімерів**. На відміну від полімеризації, при якій для одержання певного полімеру зазвичай треба один мономер, поліконденсаційні полімери одного типу можна синтезувати з мономерів з найрізноманітнішими функціональними групами. В принципі можна використовувати будь-які реакції утворення хімічних зв'язків С–С, С–О та ін. Наприклад, при одержанні поліестерів гідроксилвмісні мономері можуть бути замінені на галогеновмісні або естери, а замість карбонових кислот можна використовувати їх хлорангідриди, ефіри, солі, ангідриди і т.п. Зрозуміло, що при такій заміні змінюються закономірності та умови поліконденсації, тип каталізу, характер кінцевих груп у макромолекулах, що утворюються, і, крім того, з'являються можливості одержання полімерів із заданим комплексом технологічних та експлуатаційних властивостей.

9.5.3. Основна та побічні реакції

В загальному схема основної реакції поліконденсації – росту ланцюга – може бути представлена так:



де n та m – будь-яке ціле число,

X та Y – вихідні функціональні групи,

xy – низькомолекулярний продукт поліконденсації.

При цьому взаємодія мономерів або утворених олігомерів один з одним (і олігомерів і мономерів між собою) описується практично тими ж законами.

Оскільки на відміну від полімеризації, при поліконденсації **мономери витрачаються вже при невисоких ступенях завершеності реакції**, ріст ланцюга високомолекулярного полімеру відбувається переважно в результаті багатократного сполучення між собою олігомерних або полімерних молекул по кінцевих функціональних групах (**принцип багатократного подвоєння**), при цьому кількість молекул у системі зменшується (**ступінчастий характер поліконденсації**).

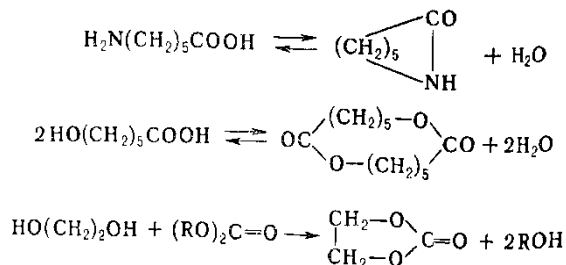
Зменшується в ході поліконденсації і кількість вихідних функціональних груп – реакційних (активних) центрів, хоча в деяких випадках зв'язки, що утворюються при поліконденсації, можуть розриватися під дією вихідних реакційних центрів або під дією функціональних груп низькомолекулярних продуктів поліконденсації.

Таким чином зростання полімерного ланцюга при рівноважній поліконденсації супроводжує *зворотна реакція* полімера з низькомолекулярним продуктом, що виділяється, а це обмежує молекулярну масу полімера.

При поліконденсації функціональні групи мономерів, олігомерів та полімерних ланцюгів витрачаються не лише на зростання ланцюга, але й на **побічні реакції** (реакції з монофункціональними домішками або зі спеціально введеними в процес речовинами, можуть змінювати свою функціональність групи, наприклад, декарбоксілювання карбонових кислот та ін.), що також лімітує молекулярну масу полімера, що утворюється.

При поліконденсації можливі також **циклізація** та **обмінні реакції**.

Циклізація може бути внутрішньомолекулярною, коли кільця утворюються при взаємодії функціональних груп однієї молекули, або міжмолекулярною при взаємодії двох або більше молекул однакової або різної природи, наприклад:



Можливість циклізації визначається співвідношенням двох факторів:

- 1) зниження ймовірності утворення циклу в міру збільшення його розміру (збільшення ентропії активації);
- 2) напруженості циклу, яка зменшується при збільшенні його розміру аж до 6-членного, далі зростає при зміні кількості членів у циклі від 6 до 9–11, а потім знову знижується при переході до ще більших циклів.

У результаті спільної дії обох цих факторів при отриманні методом поліконденсації різних полімерів можливе утворення великих циклів (20–40-членних). Циклоутворенню сприяє проведення реакції в сильно розведених розчинах.

Обмінні реакції особливо ефективні при підвищених температурах поліконденсації. Їх ділять на два основних типи:

- 1) реакції обміну груп, що утворилися при поліконденсації, (естерної, амідної або ін.) і навіть деяких циклів (наприклад, імідного) з функціональними групами мономерів або домішок (наприклад, алкоголіз, ацидоліз, аміноліз);
- 2) реакції міжланцюгового обміну між одно- або різнотипними групами, які утворилися при полімеризації (наприклад, ефіроліз, амідоліз). Ефективність обмінних реакцій залежить від співвідношення швидкостей основної та побічних реакцій. Обмінні реакції можуть істотно впливати на молекулярну масу і ММР поліконденсаційного полімеру, мікроструктуру співполімеру.

У ряді випадків обмінні реакції покладені в основу одержання

поліконденсаційних гомо- і співполімерів, наприклад, синтез поліетилентерефталату переетерифікацією диметилтерефталату етиленгліколем (див. реакцію вище).

Обмеження зростання полімерного ланцюга може бути обумовлено і чисто фізичними причинами, наприклад, передчасним випаданням полімеру з реакційного середовища в осад при поліконденсації в розчині (особливо якщо це супроводжується його кристалізацією), однак якщо полімер, що випадає з розчину, набухає в реакційному середовищі, зростання ланцюга часто вже не припиняється.

9.5.4. Кінетика, каталіз, молекулярно-масовий розподіл

Своєрідність поліконденсації, що *істотно відрізняє її від полімеризації*, полягає в наступному: зникнення мономерів в реакційному середовищі, як уже зазначалося, настає задовго до утворення полімеру досить високого ступеня полімеризації, або молекулярної маси; в більшості випадків (при поліконденсації в гомогенних умовах) одержання полімеру високої молекулярної маси можливе лише при *дуже високому* (близькому до кількісного) *ступені завершеності реакції* (глибині перетворення). Це наочно ілюструє наступна залежність середнього ступеня полімеризації (\bar{p}) полімеру від ступеня завершеності реакції (x):

$$\bar{p} = \frac{1}{1-x}.$$

Тому особливо важливим є вивчення кінетики поліконденсації при протіканні в гомо- або гетерогенних умовах.

Кінетика поліконденсації, що включає нескінченне число актів росту ланцюга, як правило, насилу піддається кількісному аналізу. Для його спрощення вводять такі припущення (припущення Флори):

1) реакційні здатності обох однотипних функціональних груп біфункціонального мономера однакові;

2) реакційна здатність однієї функціональної групи біфункціонального

мономера не залежить від того, прореагувала чи ні інша група;

3) реакційна здатність функціональної групи не залежить від розміру молекули, з якою вона зв'язана.

При цьому опис кінетики поліконденсації стає таким же, як кінетики аналогічних реакцій низькомолекулярних сполук. У багатьох випадках зазначені припущення *перестають бути справедливими*: є біфункціональні мономери, у яких однотипні функціональні групи різні за активністю або у яких реакційна здатність другої функціональної групи зменшується або зростає після того, як прореагувала перша.

Кінетику поліконденсації описують зазвичай до ступеня завершеності реакції 0,90–0,95, тобто коли високомолекулярний полімер в реакційній системі практично ще відсутній.

Кінетичне дослідження реакцій поліконденсації, в яких припущення Флорі не виконуються, а також заключних стадій поліконденсації (власне реакцій полімероутворення), коли істотну роль починають грати дифузійні фактори, вимагає застосування більш складних кінетичних рівнянь і систем рівнянь, які чисельно вирішуються за допомогою обчислювальної техніки.

Кінетична та інші характеристики рівноважної і нерівноважної поліконденсації сильно відрізняються. Рівноважна поліконденсація характеризується малими швидкостями [константа швидкості $10^{-3} \sim 10^{-5}$ л/(моль·с)], порівняно великими значеннями енергії активації (80–160 кДж/моль), вона може бути як екзо-, так і ендотермічною. Нерівноважна поліконденсація зазвичай протікає з високою швидкістю [константа швидкості до 10^5 л/(моль·с)], як правило, вона сильно екзотермічна і характеризується низькими значеннями енергії активації (8–40 кДж/моль).

Максимально можлива молекулярна маса полімеру, який одержують в результаті рівноважної поліконденсації, визначається термодинамічними факторами і може бути визначена з рівняння:

$$\bar{p} = \sqrt{K_p/[xy]},$$

де $[xy]$ – концентрація низькомолекулярного продукту поліконденсації в реакційній системі.

З цього співвідношення випливає, що для одержання високомолекулярних полімерів поліконденсацію слід проводити в умовах, максимально сприятливих для видалення або зв'язування низькомолекулярного продукту, наприклад, у вакуумі, в струмі інертного газу, при високих температурах, у випадку зв'язування розчинником кислоти, що виділяється.

У нерівноважній поліконденсації молекулярна маса полімеру не визначається термодинамічними факторами; велике значення для одержання високомолекулярних полімерів в цьому процесі має зменшення внеску побічних реакцій.

Наприклад, як впливають умови синтезу поліаміду на його молекулярну масу:

Умови синтезу	\overline{M}_n
в запаяній ампулі	4 000
в колбі з продувкою N ₂	14 000
в колбі з продувкою N ₂ з нагріванням	26 000
під вакуумом 3 мм Hg стовпа	32 000

Процеси поліконденсації можна проводити як в одну, так і в кілька стадій, кожна з яких може бути рівноважною або нерівноважною, і в широкому діапазоні температур. У зв'язку з цим важливо знати не тільки константу рівноваги всього процесу або окремих його стадій, але і залежність її від температури.

Кінетика **поліконденсації в гетерогенних системах**, коли з'являється межа поділу, повинна враховувати розподіл між фазами реагентів, їх поверхневу активність, різні процеси масопереносу та інші фактори. Таким чином, кінетика поліконденсації (міжфазна поліконденсація) може визначатися не тільки хімічною взаємодією функціональних груп, а й дифузійними факторами.

Для прискорення поліконденсації використовують різні прийоми:

- активацію функціональних груп (наприклад, заміна карбоксильних груп на хлорангідридні або естерні групи, що містять залишки сильно кислих фенолів, наприклад, нітрофенолу);
- застосування активних розчинників (ДМФА, ДМСО, N,N-диметилацетаміду,

N-метилпіролідону);

- введення активуючих агентів (наприклад, піридину і трифенілфосфіту при поліконденсації дикарбонових кислот і діамінів);
- каталіз.

Каталізаторами служать карбонові кислоти, їх солі, алкогольати, третинні аміни, естери, фосфорні кислоти і багато інших сполук або їх суміші, що прискорюють окремі стадії поліконденсації, наприклад, синтез поліетилентерефталату в присутності ацетатів металів і Sb_2O_3 .

Деякі сполуки, наприклад краун-ефіри, четвертинні амонієві і фосфонієві солі, які застосовуються для каталізу поліконденсації, що протікає в гетерогенних умовах, є каталізаторами міжфазного переносу, полегшуючи перенесення реагентів з однієї фази в іншу, наприклад, з водної в органічну.

Процеси поліконденсації можуть бути також **автокаталітичними**, наприклад, синтез поліамідокислот з діангідридів тетракарбонових кислот і діамінів, що каталізується поліамідокислотою, і **самокаталізованими**, наприклад, синтез поліестерів з дикарбонових кислот і діолів, що каталізується дикарбоновими кислотами. Каталізатори застосовують як в істинно каталітичних кількостях (молярні відсотки), так і в значно більших (наприклад, в стехіометричних) у тих випадках, коли каталізатор виконує також роль акцептора низькомолекулярного продукту поліконденсації, наприклад, поліконденсація бісфенолів і дихлорангідриду дикарбонових кислот у присутності третинних амінів (акцепторно-каталітична поліконденсація).

ММР полімера, одержуваного лінійною поліконденсацією, часто описується рівнянням:

$$P_n = x^{n-1}(1-x),$$

де P_n – молярна або чисельна частка x -мерів. Цей розподіл зазвичай називається найбільш імовірним або розподілом Флорі.

Необхідною умовою утворення високомолекулярного полімеру при лінійній поліконденсації є стехіометричне співвідношення реагуючих функціональних груп. У цьому випадку дійсним є рівняння Карозерса:

$$\bar{p} = \frac{2}{2 - x\bar{f}}$$

Наприклад, при поліконденсації гліцерину і фталевої кислоти (або фталевого ангідриду): $\bar{f} = \frac{3 \cdot 2 + 2 \cdot 3}{3 + 2} = 2.4$, а $x = \frac{2\bar{p} - 2}{\bar{f}\bar{p}} = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{\bar{f}\bar{p}}$, при $\bar{p} \rightarrow \infty$ $x = \frac{2}{\bar{f}} - 0 = \frac{2}{2.4} = 0.83$, тобто при цій глибині перетворення можливе утворення зшитого полімера! Таким чином

$$x_{\text{крит.}} = \frac{2}{\bar{f}_{\text{ср.}}}$$

Якщо $\bar{f} = 1$, а $x = 1$, тоді $\bar{p} = 2$, тобто полімер не утворюється, а тільки димер.

При $\bar{f} = 2$ $\bar{p} = \frac{1}{1 - x}$, тобто при $x = 0.9$ $\bar{p} = 10$, а при $x = 0.998$ $\bar{p} = 500$.

При відхиленні від стехіометричного співвідношення зазвичай утворюються більш низькомолярні полімери. Ступінь полімеризації полімера, синтезованого при надлишку (або нестачі) одного з мономерів, може бути визначений з рівняння:

$$\bar{p} = \frac{1 + r}{1 + r - 2rx}$$

де r – стехіометричний розбаланс, тобто співвідношення кількостей функціональних груп обох мономерів. При $x = 1$ вказане рівняння має вигляд:

$$\bar{p} = \frac{1 + r}{1 - r}$$

Поліконденсація при заданому надлишку одного з мономерів – спосіб регулювання молекулярної маси полімерів і одержання реакційноздатних полімерів або олігомерів (блоків) з певним типом функціональних груп; їх потім використовують у синтезі високомолекулярних полімерів. Так чинять, наприклад, при синтезі поліуретанів; спочатку з дикарбонових кислот і надлишку гліколей отримують поліестери з кінцевими групами –ОН, а потім проводять їх взаємодію з діізоціанатами.

Домішки монофункціональних сполук також зменшують ступінь полімеризації:

$$\bar{p} = 1/N,$$

де N – мольна частка монофункціональних сполук відносно біфункціональних сполук однакової хімічної природи.

9.5.5. Способи і методи проведення поліконденсації

Вибір способу проведення поліконденсації визначається фізико-хімічними властивостями вихідних речовин і полімерів, що утворюються, технологічними вимогами, завданнями, які ставляться при здійсненні процесу, і т.д.

За температурою способи проведення поліконденсації ділять на *високотемпературні* (не нижче 200 °С) і *низькотемпературні* (0–50 °С), **за агрегатним станом** реакційної системи або **фазовим станом** – на поліконденсацію *в масі* (розплав), *твердій фазі*, *розчині*, *емульсії* (суспензії), *двофазній системі* (міжфазна поліконденсація, наприклад, на межі розділу органічної фази з дихлорангідридом і водної з діаміном виходить плівка поліаміду).

- ✓ Поліконденсація в розплав і твердій фазі відбувається при високих температурах;
- ✓ поліконденсація в емульсії і міжфазна поліконденсація – при низьких температурах;
- ✓ поліконденсація в розчині – при високих і низьких температурах.

Низькотемпературна поліконденсація є переважно **нерівноважною**, високотемпературна – переважно **рівноважною**.

Поліконденсація широко використовується для отримання великотоннажних полімерів (поліестерів, поліамідів, полікарбонатів, феноло- і сечовиноформальдегідних смол), деяких типів кремнійорганічних полімерів, полімерів зі спеціальними властивостями (головним чином тепло- і термостійких поліімідів, поліарилатів, полісульфонатів, ароматичних поліетерів і поліамідів, тощо), які знаходять застосування в авіаційній і космічній техніці, мікроелектроніці, автомобілебудуванні та інших галузях промисловості.

*Порівняння методів низькотемпературної та високотемпературної
поліконденсації*

Характеристика	Низькотемпературна	Високотемпературна
Мономери		
<i>Чистота</i>	Від середньої до високої	Висока
<i>Стехіометричне співвідношення</i>	Часто припустимі певні відхилення	Обов'язково
<i>Термічна стійкість</i>	Необов'язкова	Необхідна
<i>Хімічна будова</i>	Різноманітне; обмежено вимогою достатньої реакційної здатності	Обмежено термостійкістю; знижені вимоги до реакційної здатності
Умови поліконденсації		
<i>Тривалість</i>	Кілька хвилин	1–24 год
<i>Температура, °С</i>	0-50	Не нижче 200
<i>Тиск</i>	Атмосферний	Високе і низьке
<i>Устаткування</i>	Просте і відкрите	Іноді вельми складне (часто автоклавне)
Продукти реакції		
Полімер		
<i>Вихід</i>	Від низького до високого	Високий
<i>Молекулярна маса</i>	(50–100) 10 ³ і вище	(20–30) 10 ³ , іноді вище
<i>Хімічна будова</i>	Різноманітна	Обмежена термостійкістю
<i>Побічний продукт</i>	Сіль	Вода або летючі органічні сполуки

Поліконденсація в розплаві, спосіб проведення поліконденсації (як правило, рівноважної) при відсутності розчинника або розріджувача; полімер, що утворюється, знаходиться в розплавленому стані. Вихідні речовини (іноді й каталізатор) нагрівають при температурі, що на 10–20 °С перевищує температуру плавлення (розм'якшення) утворюваного полімеру (зазвичай при 200–400 °С). Щоб уникнути окиснення мономерів і термоокиснювальної деструкції полімеру процес спочатку проводять в атмосфері інертного газу (часто осушеного), а закінчують у вакуумі для більш повного видалення низькомолекулярних продуктів реакції і зміщення рівноваги в бік утворення високомолекулярного полімеру.

Переваги способу: можливість застосування малореакційноздатних мономерів, порівняна простота технологічної схеми, високі вихід і ступінь чистоти полімеру, що утворюється, можливість формування з отриманого розплаву полімеру волокон і плівок.

Недоліки: необхідність використання термічно стійких мономерів і проведення процесу при високих температурах, тривалість процесу, використання каталізаторів.

Через високу в'язкість розплавів більшості полімерів швидкість процесу на заключних стадіях визначається не стільки активністю реагуючих груп, скільки *дифузійними факторами* (рухливістю макромолекул).

Поліконденсація в розплаві – практично єдиний промисловий спосіб синтезу аліфатичних поліамідів і поліестерів (наприклад, поліаміду-6,6 та поліетилентерефталату). Її здійснюють за періодичною і безперервною схемою. У першому випадку процес проводять в автоклаві, видавлюючи з нього готовий полімер азотом через вентиль, що обігрівається. Безперервний процес проводять в U- та L-подібних, а також трубчастих реакторах, із вмонтованою на виході полімеру шнековою мішалкою, що забезпечує ефективне перемішування розплаву і його видавлювання через фільтр у вигляді моноволокна, джгута або плівки. Трубчастий апарат не потребує мішалки, оскільки процес проходить в тонкому шарі.

У лабораторній практиці методом поліконденсації в розплаві синтезують поліаміди, поліестери, полігетероарилени, блокові та статистичні співполімери.

Поліконденсація в розчині – спосіб проведення поліконденсації, при якому мономер і утворений полімер знаходяться в розчині в одній фазі. Можливі різні варіанти методу, коли мономер і (або) полімер частково розчиняються в реакційному середовищі. Для отримання полімерів високої ММ мономер і полімер повинні, як правило, повністю розчинятися в реакційному середовищі, що досягається використанням суміші двох і більше розчинників або підвищенням температури реакції. Зазвичай процес проводять при 25–250 °С.

Одержуваний полімер може утворювати термодинамічно нестійкі (метастабільні) розчини або ліотропні рідкокристалічні системи. Після випадання полімеру з такого розчину заново розчинити його в даному розчиннику не вдається. У випадуючому в осад кристалічному полімері, що не набухає у реакційному розчині, ріст макромолекул припиняється; в аморфному полімері, здатному до набухання, триває. Випадання з реакційного розчину полімеру може призводити до його кристалізації.

Переваги способу: можливість проведення процесу при порівняно невисоких температурах; здатність розчинника виконувати функції каталізатора; хороша теплопередача; можливість безпосереднього використання отриманих розчинів полімерів для виготовлення плівок і волокон.

Відмітна особливість – вплив природи розчинника на молекулярну масу і структуру полімеру, що утворюється. Відомі приклади, коли розчинник (піридин, третинні аміни, N,N-диметилацетамід, N-метилпіролідон та ін.) зв'язує кислоту, що утворюється в результаті реакції, наприклад, при *поліетерифікації* або *поліамідуванні* (т. зв. *акцепторно-каталітична поліконденсація*). Розчинник і домішки, що містяться у ньому, наприклад, H₂O, можуть викликати протікання побічних реакцій, що призводять до блокування функціональних груп. Особливе місце серед них займає циклізація, інтенсивність якої зростає зі зменшенням концентрації реакційного розчину.

В лабораторній практиці методом полімеризації в розчині синтезують різні *карбо-* і *гетероланцюгові полімери*, в т.ч. елементоорганічні (поліацетилени, поліаміди, складні і прості поліефіри, полісульфони, полігетероарилени, полісилоксани та ін.)

Технологія та апаратурне оформлення залежать від типу поліконденсації. При рівноважній (оборотній) поліконденсації в розчині процес проводять при 100–250 °С і застосовують розчинники, які добре розчиняють полімери, що утворюються, а низькомолекулярні продукти реакції – погано. Температура кипіння таких розчинників повинна бути вище, ніж у низькомолекулярних продуктів реакції. Іноді використовують розчинники, які утворюють з

низькомолекулярним продуктом реакції азеотропну суміш, температура кипіння якої нижче, ніж у розчинника (*азеотропна поліконденсація*). У промисловості цей процес застосовують рідко. Перша стадія виробництва ряду поліестерів, наприклад, поліетилентерефталату, є різновидом рівноважної поліконденсації в розчині, коли розчинником є один з мономерів (у даному прикладі – етиленгліколь), узятий в надлишку.

Нерівноважну (необоротну) поліконденсацію в розчині розділяють на низько- і високотемпературну – температури процесу відповідно нижче 100 °С і вище 100 °С (частіше до 200 °С). Різновид низькотемпературної поліконденсації в розчині – емульсійна поліконденсація, коли утворення полімеру відбувається в органічній фазі водно-органічної гетерогенної системи. ННa1, що виділяється, нейтралізують у водній фазі карбонатами або гідроксидами лужних металів. У промисловості нерівноважну поліконденсацію в розчині використовують у виробництві поліамідів, полікарбонатів, поліарилатів, полігетероариленів та ін. і здійснюють за періодичною схемою.

Поліконденсація у твердій фазі (*твердофазна поліконденсація*), спосіб проведення поліконденсації, коли мономері або олігомери знаходяться в кристалічному або склоподібному стані і утворюється твердий полімер. Можливий різновид твердофазної поліконденсації, коли в процесі її перебігу вихідні речовини плавляться або розм'якшуються. За багатьма ознаками (умови проведення, закономірності процесу) твердофазна поліконденсація схожа на поліконденсацію в розплаві. Детально вивчена твердофазна поліконденсація аліфатичних ω -амінокислот, для якої характерна наявність автокаталізу внаслідок збільшення в ході реакції поверхні розділу мономер - полімер, де молекули мономера більш рухливі, ніж в кристалі.

Метод використовують для отримання полігетероариленів з високореакційноздатних мономерів. Проводячи процес під тиском в прес-формі, поєднують синтез полімеру і формування виробу. Таким способом, зокрема, отримують монолітні вироби з поліамідів, полі(ароїлен-*bis*-бензімідазолів).

Важливий різновид твердофазної поліконденсації – друга стадія процесу утворення багатьох полігетероариленив, яку здійснюють в плівках або волокнах, сформованих з попередньо отриманих проміжних високомолекулярних полімерів (форполімерів). Це термічний процес внутрішньомолекулярної поліциклізації, що проводиться в струмі інертного газу або вакуумі при температурах, які лежать зазвичай нижче температури склування проміжного полімеру (наприклад, поліамідокислоти) або вище її, але нижче температури склування або температури розм'якшення кінцевого полігетероарилену. В окремих випадках (наприклад, при перетворенні полігідразидів у полі-1,3,4-оксадіазол) спостерігається кінетичне гальмування процесу через підвищення температури склування в процесі циклізації; тоді вдаються до ступінчастого підвищення температури. Іноді поліциклізація супроводжується твердо фазною поліконденсацією по кінцевих функціональних групах макромолекул, приводячи до підвищення молекулярної маси полімеру.

Розділ 10. ДЕЯКІ НАЙБІЛЬШ ВАЖЛИВІ ПОЛІМЕРИ ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ І МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ

10.1. Поліакрилати $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOR})-]_n$ – із збільшенням R (R = n-алкіл) полімери набувають здатність кристалізуватися за рахунок бічних ланцюгів, а T_c зменшується, еластичність зростає ($C_1 - C_{10}$). *Отримують* емульсійною полімеризацією акрилатів. Розчиняються у власних мономерів, ароматичних вуглеводнях, в ацетоні (R = $C_1 - C_6$). *Застосування*: для виробництва листів, плівок, протезів для зубів; сполучний матеріал для шаруватих пластиків; водні дисперсії полімерів метил-, етил- і бутилакрилатів та їх співполімерів з метилметакрилатом – для приготування лакофарбових матеріалів, клеїв, просочувальних складів для паперу, шкіри, деревини і тканин.

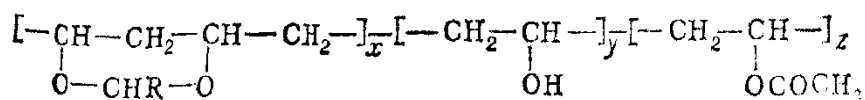
10.2. Поліметакрилати $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOR})-]_n$ – жорсткі прозорі пластики (R = $C_1 - C_3$), клейкі каучукоподібні сполуки (R = $C_4 - C_{14}$), воскоподібні або крихкі непрозорі кристалічні речовини (R > C_{14}). Відрізняються від поліакрилатів з тими ж R вищими T_c і твердістю. *Отримують* радикальною полімеризацією ефірів в масі, емульсії або суспензії, рідше в розчині. Розчиняються у власних мономерів, хлорованих і ароматичних вуглеводнях, естерах. Стійкі до дії води, світла, O_2 . При 80–100 °C гідролізуються кислотами і розчинами лугів, при 200–250 °C і γ -опроміненні кількісно деполімеризуються. *Застосування*: для виробництва безуламкових багатошарових стекол, протезів і контактних лінз для очей, приготування клеїв і лаків.

10.3. Поліаміди $[-\text{CO-R-NH}-]_n$ – полімери, що містять в основному макроланцюгу амідні групи -CO-NH-. Термопласти. Молекулярна маса зазвичай 10–30 тис., густина 1.02–1.35 г/см³. Температури плавлення відносно великі через міжмолекулярні водневі зв'язки. Розчиняються у сильно полярних розчинниках: конц. H_2SO_4 , крезолі, ДМФА. *Отримують* поліконденсацією дикарбонових кислот (їх ефірів, дихлорангідридів) з діаміни; полімеризацією лактамів.

Максимальний ступінь кристалічності 40–70 %, при заміщенні водню амідної групи на алкільні замісники ступінь кристалічності істотно зменшується і T_m зменшується. *Застосування*: у виробництві волокон, плівок, ізоляційних матеріалів, як основа клеїв.

10.4. Полівініловий спирт $[-CH_2-CH(OH)-]_n$ – термопласт, розчинний у гарячій воді, гліколях, ДМФА. *Отримують* кислотним або лужним алкоголізом полівінілацетату. *Застосування*: у виробництві волокон, полівінілацеталів, лікарських засобів, крово- і плазмозамінників; як емульгатор при полімеризації.

10.5. Полівінілацеталі – полімери, загальна формула яких:



Термопласти або реактопласти залежно від природи R; молекулярна маса 15–200 тис., розчинні в багатьох органічних розчинниках, мають хорошу адгезію. Наприклад, полівінілбутираль ($R = C_3H_7$) – $T_c = 57^\circ\text{C}$, термопласт, $T_{розкл.} > 160^\circ\text{C}$, компонент лаків і клеїв БФ, в багатошарових стеклах “триплекс”. *Отримують* взаємодією полівінілового спирту з масляним альдегідом.

Полівінілхлорид $[-CH_2-CHCl-]_n$ – термопласт, молекулярна маса 10–150 тис., $T_c = 75–80^\circ\text{C}$, розкладається вище $110–120^\circ\text{C}$ з виділенням HCl. *Отримують* суспензійною або емульсійною полімеризацією вінілхлориду, а також полімеризацією в масі. *Застосовують* для електроізоляції, виробництва трубок, плівок, штучної шкіри, волокон. При введенні до 35 % (від маси полімеру) модифікаторів (хлорованого поліетилену, каучуку), до 200 % наповнювачів (крейда, сажа, аеросил) і до 10 % пластифікаторів отримують жорсткий термопластичний матеріал – **вініпласт**, який застосовують для виробництва трубопроводів, емностей, профілів у будівництві, хімічному машинобудуванні.

На основі поліхлорвінілу виготовляють також **пластикат** – м’який термопластичний матеріал на основі поліхлорвінілу і пластифікатора (до 1 мас. ч. на 1 мас. ч. полімеру), а також термо- і світлостабілізаторів, антиоксидантів,

барвників, наповнювачів (каоліну, аеросилу, крейди). Застосовують пластикат для ізоляції проводів та кабелів, виготовлення еластичних профілів, стрічок, трубок, шлангів, мембран.

10.6. Кремнійорганічні полімери (силікони) – містять атоми кремнію в елементарній ланці макромолекули. Розрізняють *поліорганосилоксани* $[-O-SiR_2-]_n$, *поліорганосилазани* $[-SiR_2-NH-]_n$, *поліорганоалкілен*(або *фенілен* $R' = C_6H_4$)*силани* $[-SiR_2-R']_n$, *поліалкіленсилани* $[-CH_2-CH(SiR_3)-]_n$. Найбільш широко застосовуються **поліорганосилоксани** – полімери з бічними групами $-CH_3$ і $-C_6H_5$. Лінійні поліорганосилоксани отримують аніонною полімеризацією циклоорганосилоксанів, в основному 3- і 4-членних. Розгалужені, циклолінійні та сітчасті поліорганосилоксани отримують гідролітичною поліконденсацією сполук, що містять біля атома Si більше двох функціональних груп, що гідролізують (хлор-, алкокси-, ацилокси- і аміногрупи). Олігомерні розгалужені поліорганосилоксани – основа кремнійорганічних лаків і клеїв, гідрофобізаторів. Також широко застосовуються силіконові (силоксанові) каучуки – основні типи диметил- і метилвінілсилоксани. Молекулярна маса 300–800 тис., $T_c = -130$ °С. Гуми на їх основі тепло-, морозо-, атмосферостійкі, фізіологічно інертні, при згорянні не виділяють токсичних продуктів. Температурні межі експлуатації від – 90 до 300 °С. *Застосовуються* для виготовлення виробів медичного призначення, в холодильній техніці, для теплозахисту космічних апаратів.

10.7. Поліолефіни – продукти гомо- і співполімеризації олефінів. Термопластичні матеріали, стійкі до дії агресивних середовищ. Мають високі діелектричні властивості, низьку волого- і газопроникність. Легко переробляються в вироби.

Поліетилен $[-CH_2-CH_2-]_n$ термопласт, $T_{крижк.}$ від –60 до –269 °С, хімічно стійкий у відсутності окисників. Розрізняють за способом отримання.

Застосовують при виробництві труб, плівок, тари, як антикорозійне покриття та ізоляцію.

<i>Властивість</i>	<i>Поліетилен високого тиску</i>	<i>Поліетилен низького тиску</i>
Молекулярна маса	50–800 тис.	50–3 000 тис.
Густина, г/см ³	0.913–0.934	0.919–0.973
T _{пл.} , °C	102–105	125–137
Модуль пружності, МПа	100–200	400–1250
Міцність на розтяг, МПа	7–17	15–45
Відносне подовження, %	100–800	100–1200
Одержання	Радикальна полімеризація етилену при t-рі до 320 °C і тиску 120–320 МПа	Полімеризація на комплексних каталізаторах при t-рі до 100 °C і тиску до 5 МПа

Поліпропілен – [-CH(CH₃)-CH₂-]_n – термопласт, кристалічний ізотактичний полімер. *Отримують* стереоспецифічною полімеризацією пропілену на каталізаторі Циглера - Натта в розчині, газовій фазі або в зрідженому пропілені. Стійкий у воді і агресивних неорганічних середовищах (крім окиснювачів), в органічних середовищах до 80 °C (вище цієї температури набухає). Характерна висока стійкість до багаторазових вигинів і до стирання.

10.8. Полістирол [-CH₂-CHPh-]_n – термопласт, одержують радикальною полімеризацією стиролу в масі або суспензії. Молекулярна маса 250–350 тис., T_m = 82–95 °C, розчиняється в стиролі та ароматичних вуглеводнях, схильний до розтріскування. *Застосовують* як конструкційний, електроізоляційний та декоративно-оздоблювальний матеріал, для виготовлення предметів побутового призначення (іграшки, посуд). На основі полістиролу одержують **ударостійкий полістирол** – термопласт, що має двофазну структуру: неперервна фаза (матриця) – полістирол, дискретна фаза – каучук (бутадієновий з розміром частинок 2–5 мкм). Каучукові частинки оточені привитим співполімером стиролу з каучуком. Може виявляти властивості термоеластопласту. *Застосування*: конструкційний матеріал – замітник дерева, металу в машинобудуванні, у вигляді листів та плівки застосовується для пакування харчових продуктів.

Знаходять широке застосування і різноманітні співполімери стиролу з іншими мономерами. Наприклад, акрилонітрилбутадієнстирольний співполімер (АБС-пластик) має двофазну структуру: неперервна фаза – співполімер стиролу з акрилонітрилом (як правило з молекулярною масою 120–180 тис.), дискретна фаза – каучук (бутадієновий, бутадієн-стирольний, бутадієн-акрилонітрильний з розміром частинок 0.5–2 мкм), каучукові частинки оточені привитим співполімером стиролу з акрилонітрилом на каучуку. Конструкційний матеріал для автомобіле-, машино- та приладобудування, текстильної і харчової промисловості, для виготовлення спортінвентарю, меблів. Використовується як наповнювач для поліхлорвінілу та полікарбонату, який підвищує їх ударостійкість.

10.9. Полісульфідні каучуки (тіоколи) $X-[-R-S_m-]_n-X$, де R – аліфатичний радикал, $m \approx 2$ або 4, X – групи –SH або –OH. Рідкі з молекулярною масою 500–7 500 і тверді з молекулярною масою 200–500 тис., T_c від –23 до –57 °С. Рідкі – основа герметиків та клеїв, з твердих виготовляють маслобензостійкі гумотехнічні вироби, захисні покриття.

10.10. Каучуки (еластомери). Поділяють на дві основні групи: загального призначення (бутадієнові, бутадієн-стирольні), що застосовують у масовому виробництві виробів, при експлуатації яких реалізується найбільш характерна властивість гуми – висока еластичність (шини, конвейєрні стрічки); спеціального призначення, що використовують у виробництві виробів, які окрім еластичності повинні мати специфічні властивості, наприклад, бензо- та маслостійкість (бутадієн-нітрильні каучуки), термо- и морозостійкість (кремнійорганічні каучуки), зносостійкість (уретанові еластомери). Особливі групи каучуків – латекси, рідкі каучуки, термоеластоласти. Одержують емульсійною або стереоспецифічною полімеризацією з наступним виділенням каучуку.

10.11. Поліуретани – полімери, що містять в основному ланцюгу уретанові групи

-NH(CO)O-. Як правило містять також етерні та естерні, карбаматні -NH(CO)NH- та інші групи. Лінійні поліуретани – в'язкі рідини або аморфні та кристалічні речовини (ступінь кристалічності до 70 %). Молекулярна маса 20–60 тис., одержують взаємодією ізоціанатів (O=C=N-R-N=C=O) з поліолами або олігоестерами, що містять ОН-групи в розчині, масі чи емульсії. Випускаються у вигляді **пінополіуретанів** (поролон – з удаваною густиною 0.015–0.06 г/см³, через об'єм газової фази до 97 %) або композицій для їх отримання. Спінювання відбувається за рахунок випаровування води чи фреону, а наступне отвердіння при 20 °С або при помірному нагріві. Жорсткі піни наносять напилюванням. Застосовуються при виробництві пластмас, еластомерів, лаків, клеїв, герметиків, штучної шкіри, волокон.

10.12. Фенолальдегідні полімери (фенопласти) – фенольні смоли – термореактивні або термопластичні продукти поліконденсації фенолів з альдегідами. Промислове значення мають феноло-формальдегідні смоли, а також феноло-фурфурольні смоли. Отвердівають з утворенням сітчастих полімерів (резитів), стійких до дії органічних розчинників, води та кислот, володіють хорошою механічною міцністю, високими діелектричними показниками, стабільні до 200 °С. Застосовуються як лаки, просочувальні суміші, в композиції з деревною стружкою як пресматеріали (тирсоплити, оргаліт).

10.13. Полієфіри

Прості HO-[-R-O-]_n-H (поліетиленоксид, поліетиленгліколь) стійкі до 300 °С, а ароматичні стійкі в розчинах лугів та мінеральних кислот до 350–400 °С. По кінцевих ОН-групах реагують з диізоціанатами та іншими реагентами. **Одержують** катіонною полімеризацією циклічних оксидів або поліконденсацією гліколів, ароматичні – поліконденсацією *n*- та *m*-галогенфенолятів лужних металів з ароматичними дигалогенідами. **Застосовують** як конструкційні матеріали

(деталі протезів у хірургії, наприклад, полі-2,6-диметил-*n*-феніленоксид) та як плівкоутворюючі лакофарбові матеріали.

Складні $[-OC-R-COO-R'-O-]_n$ – високов'язкі або тверді речовини з молекулярною масою 500–50 000 та 1000–500 000, T_m від -50 до 100 °C та 200 – 400 °C, відповідно. Починають розкладатися при температурі вище 300 °C. Вступають у всі реакції, що характерні для естерів: гідроліз, ацидоліз, алкоголіз. **Одержують** поліконденсаційними методами. **Застосовують** у виробництві волокон, плівок, лакофарбових матеріалів (алкідні смоли). Наприклад, поліетилентерефталат (лавсан) з молекулярною масою 20 – 40 тис., термопласт, $T_c \sim 70$ °C, $T_m \sim 260$ °C, зберігає експлуатаційні властивості від -60 до 170 °C, у видимій частині спектру оптично прозорий, застосовують у виробництві волокон, плівок, ливарних виробів (пляшки).

10.14. Поліарилати $[-OCRCOOR`O-]_n$, де R – залишок дикарбонової кислоти, R' – двоатомного фенолу. **Отримують** високотемпературною (180 – 360 °C) поліконденсацією в органічному висококиплячому розчиннику (хлорованоми дифенілі, диарилсульфоні); поліконденсацією в органічному розчиннику (зазвичай з акцептором – каталізатором триетиламіном); міжфазною поліконденсацією; емульсійною поліконденсацією. Термопласти. **Застосовують** як конструкційні пластики і електроізоляційні матеріали.

До поліарилатів відносяться і **полікарбонати** $[-ORO-CO-O-R-]_n$ – поліестери вугільної кислоти і диоксисполук, R – алкілен або арил. Термопласти. ММ 35 – 100 тис., $T_c = 140$ – 150 °C, $T_m = 220$ – 230 °C. Оптично прозорі, фізіологічно інертні, атмосферостійкі. **Отримують** поліконденсацією фосгену з лужним розчином бісфенолу. **Застосування:** антикорозійні і конструкційні матеріали, діелектрики для високих частот, у виробництві фільтрів для крові і кісткових протезів, оболонок для лікарських препаратів пролонгованої дії, лінз для оптики (окулярів).

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Анохін В. В. Хімія і фізико-хімія полімерів. Київ : Вища школа, 1987. 399 с.
2. Боєчко Ф. Ф. Основи хімії полімерів. Київ : Радянська школа, 1988. 199 с.
3. Гетьманчук Ю.П., Братичак М. М. Хімія високомолекулярних сполук : підруч. Львів : Вид-во «Львівська політехніка», 2008. 460 с.
4. Гетьманчук Ю.П., Братичак М. М. Хімія та технологія полімерів : підруч. Львів : Бескид Біт, 2006. 496 с.
5. Кузьменко М. Я., Бурмістр М. В., Кобельчук Ю. М. Технологія виробництва та перероблення високомолекулярних сполук : підручник. *Кн. 1. Полімери одержані за реакцією полімеризації, полімераналогічні перетворення, координаційні полімери.* Дніпропетровськ : ДВНЗ «Укр. держ. хім.-технол. ун-т», 2015. 545 с.
6. Кузьменко М. Я., Бурмістр М. В., Кобельчук Ю. М. Технологія виробництва та перероблення високомолекулярних сполук : підручник. *Кн. 2. Синтетичні смоли та полімери (синтез, властивості, застосування).* Дніпропетровськ : ДВНЗ «Укр. держ. хім.-технол. ун-т», 2015. 489 с.
7. Курта С.А., Курганський В.С. Хімія і технологія високомолекулярних сполук : навч посіб. Івано-Франківськ: Вид-во «Плай» ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника, 2010. 291 с.
8. Масленнікова Л. Д., Іванов С. В., Фабуляк Ф. Г., Грушак З. В. Фізико-хімія полімерів : підруч. Київ : Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк», 2009. 312 с.
9. Мигалина Ю. В., Козарь О. П. Основи хімії та фізико-хімії полімерів : підручник. Київ : Кондор, 2010. 325 с.
10. Нижник В. В., Нижник Т. Ю. Фізична хімія полімерів : підруч. Київ : Фітосоціоцентр, 2009. 424 с.
11. Солодка Л. М., Побігай Г. А., Бурбан А. Ф. Хімія та фізико-хімія високомолекулярних сполук : навч. посіб. Київ : Вид. дім «Києво-Могилянська академія», 2014. 122 с.

Для нотаток

Для нотаток

Навчально-методичне видання

ХІМІЯ ПОЛІМЕРІВ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

Упорядник : Марушко Лариса Петрівна

Підписано до друку 29. 11. 2021 Формат 60*84 ¹/₁₆
Ум. друк. арк. 7.73. Зам. № 167. Тираж 50.
Папір офсетний. Гарнітура Times. Друк офсетний
Друк П «Зоря-плюс» ВОО ВОІ СОІУ
43025, м. Луцьк, вул. Степана Бандери, 20
Свідоцтво гол. упр. Внутр. політики
та зв'язків з громад. Волинської облдержадміністрації
ВЛн№ 49 від 17. 10. 2011 р.