

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний аерокосмічний університет ім. М.Є. Жуковського
«Харківський авіаційний інститут»

М.І. Захарченко, В.В. Середенко, І.М. Тараненко

ХІМІЯ ПОЛІМЕРІВ

Навчальний посібник

Харків «ХАІ» 2008

УДК 543 (075.8)

Захарченко М.І. Хімія полімерів: навч. посібник / М.І. Захарченко, В.В. Середенко, І.М. Тараненко. – Х.: Нац. аерокосм. ун-т «Харк. авіац. ін-т», 2008. – 47 с.

Викладено теоретичні основи одержання полімерних матеріалів. Розглянуто вплив хімічної будови ланцюгів і різних типів надмолекулярних структур на фізико-хімічні властивості полімерів. Описано електричні властивості, розчинність і деструкцію полімерних матеріалів.

Для студентів технічних вузів, що вивчають курс хімії полімерів, і викладачів.

Іл. 9. Бібліогр.: 15 назв

Рецензенти: д-р хім. наук, проф. В.Д. Орлов,
канд. хім. наук, доц. В.І. Рубцов

© Національний аерокосмічний університет ім. М.Є. Жуковського
«Харківський авіаційний інститут», 2008 р.

ВСТУП

Полімерні матеріали в наш час знайшли застосування в різних галузях народного господарства: у побуті, сільському господарстві, машино-, приладо-, судо- і автомобілебудуванні, авіації, радіотехніці, мікроелектроніці, космічній техніці й т.д.

Використання полімерних матеріалів у машинобудуванні, радіотехніці дозволяє приймати принципово нові конструкційні рішення й розробляти незвичайні технології виготовлення нових приладів і конструкцій. Наприклад, застосування клеїв у машинобудуванні дозволило в багатьох випадках замінити механічні (зварені, болтові, клепані) з'єднання конструкцій клейовими, що одночасно підвищило міцність, забезпечило герметичність усієї конструкції й знизило її масу. Використання композиційних (полімерних) матеріалів для виготовлення несучих силових конструкцій значно знизило їхню масу й принципово змінило технологію виготовлення конструкцій, оскільки і матеріал, і саму конструкцію виготовляють одночасно.

Використовувані в радіо- і електротехніці полімерні компаунди є одночасно й ізоляторами, і герметиками, а також антикорозійним захистом різних деталей і вузлів. У мікроелектроніці застосування полімерів дає можливість реалізувати принципово нову технологію створення мікросхем - фотолітографію.

Застосування полімерних матеріалів у тій або іншій області техніки можливе за наявності в них певних властивостей, що потребує створення матеріалів із заданими властивостями.

Особливості полімерів – зміна властивостей у широкому діапазоні параметрів, а також технологічність перероблення їх у виріб.

Полімерні матеріали можуть мати одночасно взаємовиключальні властивості, наприклад, низьку густину, високу міцність і значну тепло- і термостійкість. Тому їх використовують як несучі силові конструкції в автомобілях, літаках, вертольотах та ін.

Матеріали зі спеціальними властивостями одержують модифікацією полімерів і полімерних матеріалів.

Полімерні матеріали, як правило, є багатокомпонентними системами, тобто складаються з великої кількості хімічних сполук: полімеру, пластифікатора, наповнювача, барвника, розчинника, стабілізатора старіння (антиоксиданту), поверхнево-активних речовин (ПАР). Властивості матеріалу визначаються комбінацією властивостей усіх його компонентів (інгредієнтів). Основні властивості композитного матеріалу залежать від властивостей полімеру, з якого цей матеріал отримано. Неполімерні компоненти, як правило, служать для поліпшення й стабілізації властивостей полімеру.

Спрямована зміна властивостей полімерних матеріалів базується на взаємозв'язку властивостей полімерів з їхньою будовою.

1. ХІМІЧНА БУДОВА ПОЛІМЕРІВ

Полімерами називаються високомолекулярні речовини, молекули яких складаються з багаторазово повторюваних елементарних ланок однакової структури. Ці ланки з'єднані між собою ковалентним зв'язком у довгі ланцюги різної будови або ж утворюють тверді пластичні ґратки. Молекули полімеру називаються, як правило, макромолекулами.

Як сировину для вироблення полімерів використовують нафтові гази, попутні гази та ін.

Макромолекули можна позначити двома способами:

0. $-A-A-A-$, де A – елементарна ланка полімеру;

0. $[-A-]_n$, де n – ступінь полімеризації, який показує число елементарних ланок у полімерному ланцюзі.

Молекулярна маса полімеру (M_{Π}) дорівнює добутку молекулярної маси елементарної ланки ($M_{\text{ЕЛ}}$) на ступінь полімеризації (n):

$$M_{\Pi} = M_{\text{ЕЛ}} \cdot n, \quad n = 10 \dots 10^5.$$

Якщо значення молекулярної маси полімеру лежить у діапазоні від 500 до 5000, то такі полімери називаються **олігомерами**, якщо ж молекулярна маса приблизно дорівнює $10^4 \dots 10^6$ – **високополімерами**.

Низькомолекулярні речовини, з яких одержують полімери, називаються мономерами.

Прикладом може бути реакція одержання поліетилену з етилену:

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ – етилен;

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ або $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ – поліетилен.

Одержання натурального каучуку:

мономер – 2-метилбутадієн 1, 3.

$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$.



Полімер, який одержано з цього мономера, – натуральний каучук:

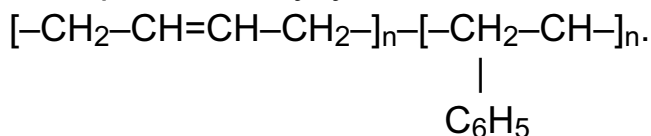
$[-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$.



Назва полімерів походить від назви мономерів плюс префікс «полі». Елементарна ланка полімеру й молекула мономера можуть відрізнятися одна від одної тільки за будовою, як в етилені, або за будовою і складом. Наприклад: поліамід $[-\text{NH}-\text{R}-\text{NHCO}-\text{R}_1-\text{CO}]_n$ одержують з дикарбонової кислоти $\text{HOOC}-\text{R}_1-\text{COOH}$ і діаміну $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$.

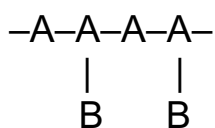
Він має функціональну групу $-\text{NHCO}-$, якої немає у мономерів, з яких його синтезовано.

Якщо молекула полімеру побудована з однакових ланок, такий полімер називається **гомополімером** (поліетилен), якщо полімер складається з різних ланок $-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{A}-\text{B}-$ – **сополімером**, наприклад, бутадієнстироловий каучук:



Сополімери, що складаються з різних ланок, можуть розташовуватися довільно. Такі полімери називаються **статистичними**. Вони втрачають властивості гомополімерів і набувають нових властивостей, а властивості гомополімерів усереднюються. Сополімери, у молекулах яких однакові ланки кожного типу входять у вигляді певних послідовностей, тобто блоків, що чергуються один з одним, називаються **блок-сополімерами** $(-\text{A})_x(-\text{B})_y(-\text{A})_z(-\text{B})_j-$.

Сополімери, основний ланцюг яких побудовано з однакових ланок, а бокові – з інших ланок, мають назву **прищеплені сополімери**:



Блок-сополімери та сополімери не втрачають властивостей гомополімерів. Їх властивості є сумою властивостей похідних компонентів.

1.1. Класифікація полімерів

1. За походженням:

- а – природні полімери, наприклад целюлоза, каучук;
- б – штучні полімери, які одержують при модифікації природних, наприклад нітроклітковина;
- в – синтетичні полімери, що одержують шляхом синтезу, наприклад поліетилен, поліпропілен.

2. Залежно від будови й геометричної форми:

- а – лінійні полімери (поліетилен, капрон). Молекули являють собою довгі лінійні ланцюги з великою асиметрією;
- б – розгалужені полімери (крохмаль, фенолформальдегідна смола) – це довгі ланцюги з бічними відгалуженнями, при цьому $n_{\text{гол.ланц}} \gg n_{\text{відг}}$;
- в – сітчасті або зшиті полімери (вулканізований каучук) - довгі ланцюги, з'єднані між собою короткими поперечними ланцюгами, при-

ЧОМУ $n_{\text{гол.ланц}} \gg n_{\text{зшивання}}$.

Якщо $n_{\text{гол.ланц}} \approx n_{\text{зшивання}}$, то це не є полімером, а кристалом з атомним типом зв'язку. Тривимірні сітчасті полімери (резит, затверділа фенолформальдегідна смола) називаються **просторовими**. Для цих полімерів поняття молекулярної маси втрачає сенс, тому що весь полімер являє собою одну гігантську макромолекулу.

3. Залежно від складу головного ланцюга:

а – карболанцюгові полімери – полімери, ланцюги яких побудовані тільки з атомів вуглецю (поліетилен);

б – гетероланцюгові полімери – полімери, ланцюги яких крім атомів вуглецю містять атоми кисню, азоту, сірки, фосфору:

– полімери, що містять кисень:

$[-O-R-]_n$ - поліефіри;

$[-O-R-O-C(=O)-R-]_n$ – полікарбонати;



– полімери, що містять азот:

кремнійорганічні $[NH-CO-R-]_n$ – поліамід;

в – полімери із системою сполучених зв'язків, які можуть бути як карболанцюговими, так і гетероланцюговими: полівінілен $[-CH=CH-]_n$;

г – елементоорганічні:

– кремнійорганічні:

R

|

$[-Si-O-]_n$ – поліорганосилоксани;

|

R

– алюмінійорганічні:

$[-Al-O-]_n$ – поліалюмоксани;

|
R

R:

|

$[-Al-O-Si-]_n$ – поліалюмосилоксани;

|

R

|

R

– політитанорганічні:

R

|

$[-Ti-O-]_n$ – політитаноксани.

|

R

4. Залежно від способу одержання:

- полімери, що одержують за реакцією полімеризації;
- полімери, що одержують за реакцією поліконденсації.

За допомогою реакції полімеризації одержують поліетилен, полістирол, поліметилметакрилат. За допомогою реакції поліконденсації одержують поліаміди та поліефіри.

5. Залежно від відношення до термооброблення:

- термореактивні полімери;
- термопластичні полімери.

Термореактивні полімери при нагріванні здатні переходити в неплавкий нерозчинний стан за рахунок зшивання ланцюгів. Це розгалужені полімери, що мають у бічних ланцюгах функціональні угруповання, які при нагріванні зшивають ланцюг полімеру. Він переходить із розгалуженого в просторовий стан і припиняє розчинятися. Відбувається ствердіння полімеру. При повторному нагріванні він руйнується.

Термопластичні полімери при нагріванні розм'якшуються. Після охолодження вони зберігають здатність до розчинення та високоеластичної деформації. При нагріванні хімічних змін з ними не відбувається – це лінійні полімери.

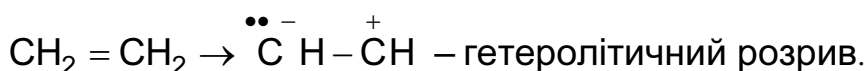
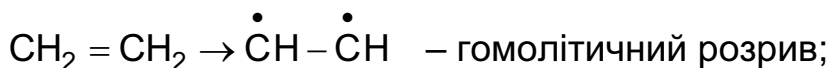
2. МЕТОДИ СИНТЕЗУ ПОЛІМЕРІВ

2.1. Полімеризація

Реакцією полімеризації називається реакція з'єднання великої кількості молекул мономерів у молекулу полімеру за рахунок розриву кратних зв'язків або циклів. Реакція полімеризації завжди екзотермічна: $\Delta H < 0$, тобто тепло виділяється.

Механізм полімеризації буває двох видів: **ланцюговий** і **східчастий**. Якщо проміжні продукти стійкі та їх можна виділити у вільному стані, реакція відбувається за східчастим механізмом. Молекулярна маса зростає повільно. Якщо проміжні продукти нестійкі, реакція відбувається за ланцюговим механізмом. Висока молекулярна маса з'являється у перші хвилини реакції.

Ланцюговий механізм буває двох видів: **вільнорадикальний** та **іонний**. Характер активних центрів залежить від механізму розриву π -зв'язків (π -електрони – мобільні, вони слабкіше пов'язані з ядрами, ніж σ -електрони, та легко зміщуються зі свого нормального положення). Розрив ланцюга може бути **гомолітичним** і **гетеролітичним**. При гомолітичному розриві полімеризація буде вільнорадикальною, а при гетеролітичному – іонною:



Іонна полімеризація може бути **катіонною** та **аніонною**. При катіонній полімеризації активним центром є позитивний катіон вуглецю, що має назву «карбонний» іон. При аніонній полімеризації активним центром є негативний аніон вуглецю – карбаіон.

Процес полімеризації складається з таких стадій:

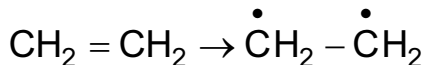
- 1) утворення активного центру;
- 2) ріст ланцюга;
- 3) обрив ланцюга.

2.2. Вільнорадикальна полімеризація

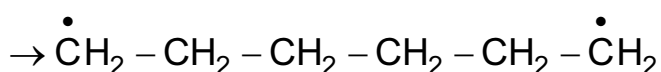
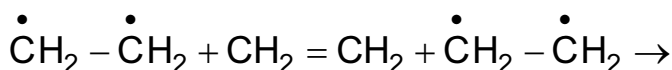
Найбільшу енергію активації має реакція ініціювання, а саме, реакція перетворення невеликої частки молекул мономеру в активні центри.

Механізми ініціювання хімічної реакції можуть бути такими.

1. Нагрівання, а саме, **термічна активація**. У цьому разі полімеризація буде термічною. При нагріванні молекула етилену перетворюється у бі-радикал:



Надлишкової енергії радикала досить для порушення зв'язків інших молекул:

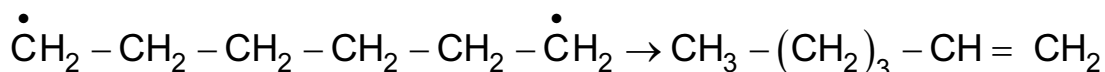


При цьому енергія збудження передається на крайні атоми.

З ростом ланцюга зростає молярна маса бі-радикалу, його активність зменшується, це створює умови для обриву ланцюга.

Обрив ланцюга може відбутися в результаті зіткнення активного центру зі стінкою реакційної посудини, з домішкою або за рахунок потрійного зіткнення.

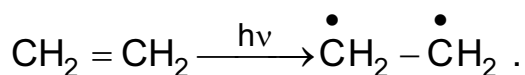
Можливий ще один варіант: диспропорціонування – передача енергії по ланцюзі разом з атомом водню:



Бі-радикал перетворюється в замкнуту молекулу.

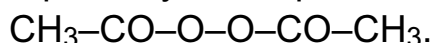
2. Радіаційне порушення – поглинання молекулами мономерів

квантів рентгенівського або ультрафіолетового випромінювання:



Іноді мономер обробляється ультразвуком для ліпшого розриву зв'язків.

3. Уведення ініціатора. Він знижує енергію активації. Як ініціатор використовують перекиси, наприклад перекис ацетилу:



Легше всього рветься зв'язок між атомами кисню O-O. У цьому випадку утвориться два радикали.

Вільнорадикальна полімеризація стиrolу в присутності перекису бензоїлу

Молекула мономеру повинна мати у своїй будові кратні зв'язки >C=C<, >C=O, -C≡C-, -C≡N, якщо реакція відбувається в результаті розриву кратних зв'язків. Мономер тим більше реакційноздатний, чим вище полярність кратного зв'язку, тобто чим вище полярність замісника.

Термодинамічно реакція можлива, якщо

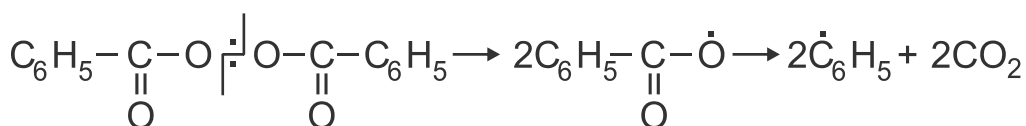
$$\Delta G < 0, \text{ тобто } G = \Delta H - T\Delta S < 0.$$

Процес полімеризації супроводжується зменшенням ентропії, отже, реакція можлива, якщо $\Delta H < 0$ і $|\Delta H| > |T\Delta S|$, тобто існує гранична температура, вище якої мимовільний зворотний процес деструкції полімеру ΔH визначається будовою мономеру й становить приблизно 60...80 КДж/моль. При 298К $T\Delta S$ має порядок 30...46 КДж/моль. Отже, ΔH має бути більше 30...46 кДж/моль.

Розглянемо полімеризацію стиrolу в присутності перекису бензоїлу.

0. Реакція ініціювання. Звичайно енергія активації реакції ініціювання лежить у межах 105...175 кДж/моль. $E_{\text{акт}}^{\text{H}}$ для одержання полістиролу дорівнює 132 кДж/моль:

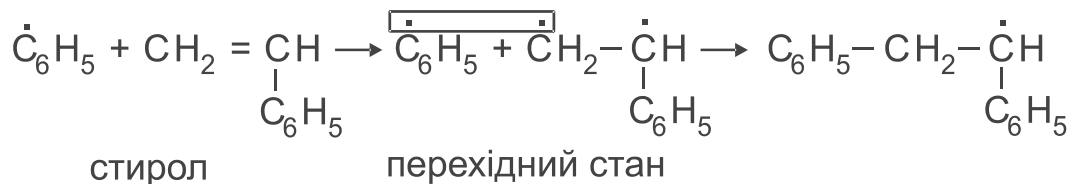
а) розпад ініціатора (у цьому випадку гомолітичний розрив):



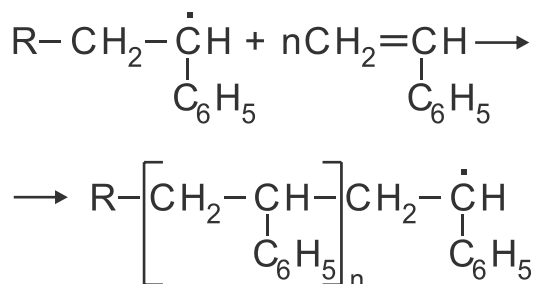
перекис бензоїлу

вільні радикали

б) реакція ініціювання: молекула мономеру перетворюється у вільний радикал за рахунок розриву π -зв'язку у C=C мономері:

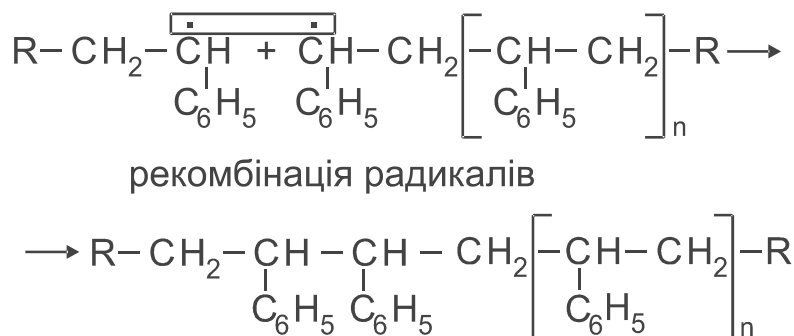


0. Реакція росту ланцюга:



Молекули мономеру М послідовно приєднуються до радикала R, а неспарений електрон передається по ланцюзі так, що він завжди перебуває наприкінці ланцюга. Енергія активації реакції росту ланцюга – 12...40 кДж/моль.

0. Реакція обриву ланцюга (енергія активації реакції – менше 6 кДж/моль): зникнення активного центру при зустрічі іншого активного центру:



або диспропорціонування радикалів:



Зростаючі радикали мають різну довжину. Тому синтетичні полімери є полімолекулярними. Це суміш гомологів з різним ступенем полімеризації (гомологічна різниця – елементарна ланка полімеру). Полімолекулярність полімеру характеризують за допомогою кривої молекулярно-масового розподілу, що означає, яка частка молекул (N) має певну молекулярну масу (M) (рис. 1).

Чім вужче пік, тим більш однорідна молекулярна маса полімеру і його властивості.

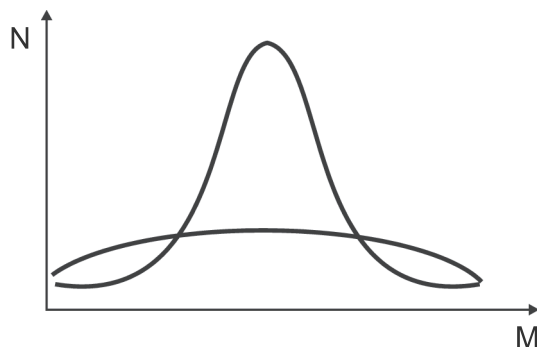


Рис. 1. Крива молекулярно-масового розподілу полімеру

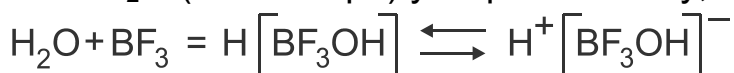
2.3. Іонна полімеризація

Для зниження енергії активації реакції ініціювання застосовують каталізатори - речовини, що легко дисоціюють на іони та прискорюють процес.

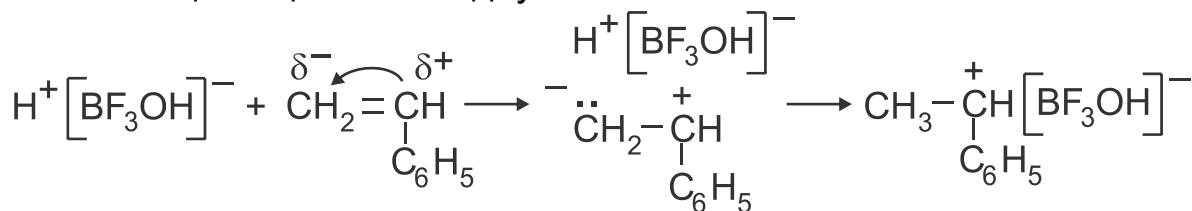
Катіонна полімеризація

Активним центром є іонна пара – позитивно заряджений атом вуглецю (карбонний іон) зростаючого вуглецевого ланцюга, біля якого знаходиться негативний іон каталізатора. Каталізатори – речовини з електроноакцепторними властивостями.

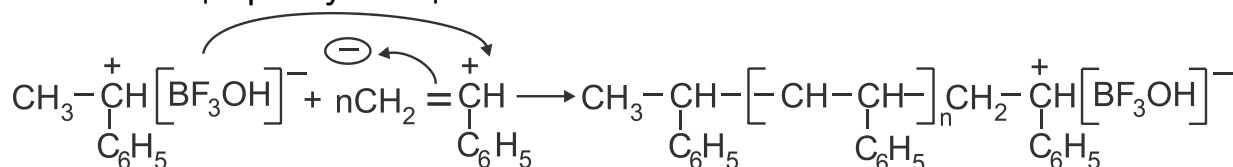
Наприклад: у катіонній полімеризації стиролу каталізатор BF_3 в присутності H_2O (активатора) утворює кислоту, що дисоціює на іони:



Реакція ініціювання відбувається за схемою:



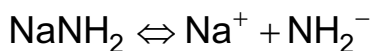
Реакція росту ланцюга:



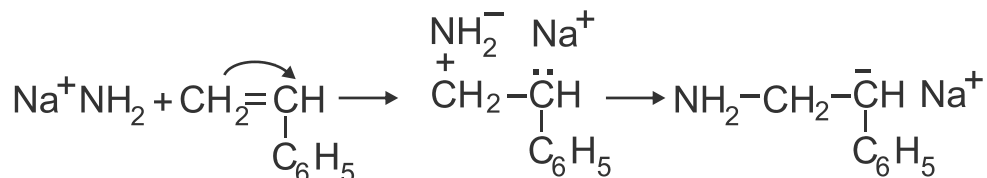
Аніонна полімеризація

Активним центром є іонна пара – негативно заряджений іон вуглецю (карбаніон) та противоіон каталізатора. Каталізаторами є речовини з електронодонорними властивостями.

Наприклад: при аніонній полімеризації стиролу в рідкому аміаку в присутності аміду натрію NaNH_2 відбувається процес:

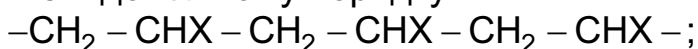


Реакція ініціювання проходить за схемою:



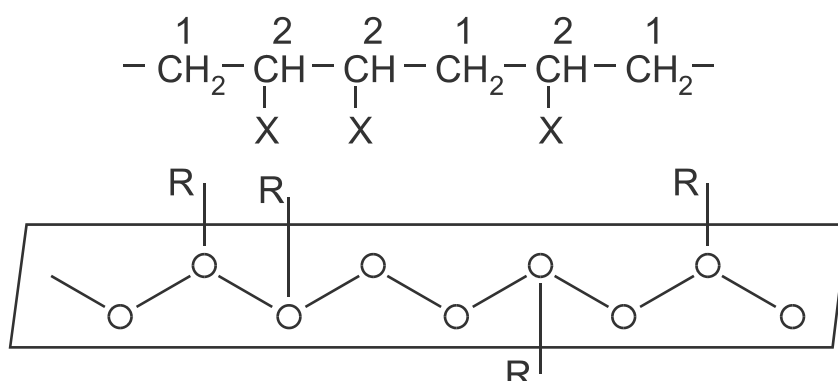
Іонна полімеризація відбувається, як правило, за низьких температур, а полімери, що утворилися, мають **стереорегулярну** будову:

1) молекули мономеру приєднуються за типом «голова до хвоста», а не в довільному порядку:

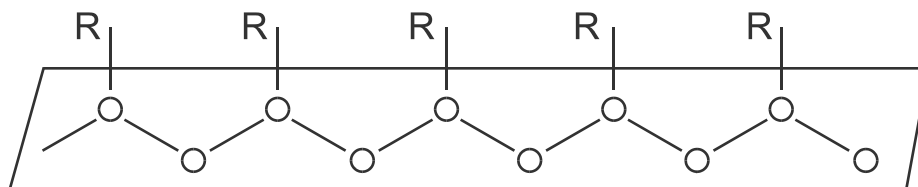


2) всі молекули заміщення в ланцюзі розташовані в просторі в певному порядку відносно площини молекул.

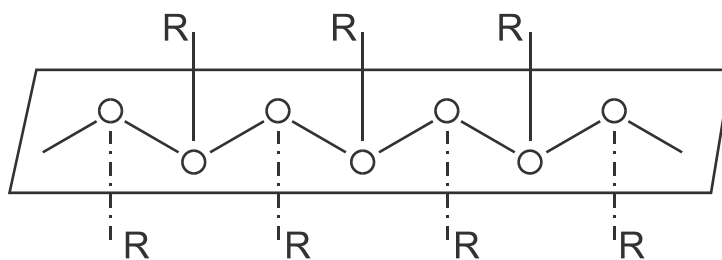
Розрізняють **просторово-регулярні** (стереорегулярні) та **атактичні** (нерегулярні) полімери. У атактичних елементарні ланцюги типу $-\text{CH}_2-\text{CHX}-$ з'єднані між собою в довільному порядку: «голова до голови» (1;1); «хвіст до хвоста» (2;2):



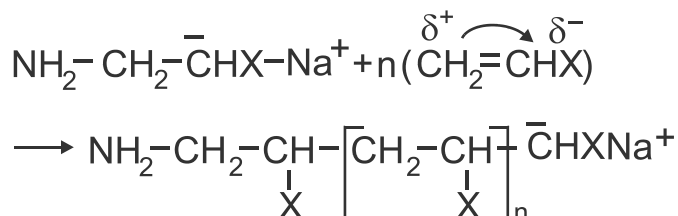
Стереорегулярні полімери мають тільки єдиний тип приєднання й стереорегулярне розміщення атомів, що заміщають атоми вуглецю: або всі атоми заміщення розташовані по один бік площини зв'язку C–C (**ізотактичні**)



або розташування замісників строго чергується по обидва боки площини зв'язку C–C (**сіндіотактичні**)

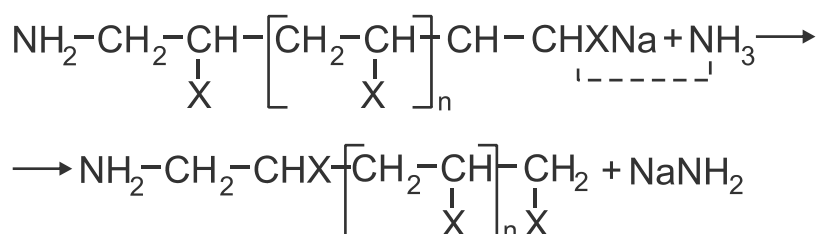


Реакція росту ланцюга:



де X – радикал $-\text{C}_6\text{H}_5$.

Реакція передачі ланцюга:



Сополімеризація

Сополімеризація – полімеризація двох і більше мономерів. Таким шляхом одержують полімери з певними властивостями.

Наприклад: полівінілхлорид (ПВХ) – твердий, пружний, важкорозчинний мономер; полівінілацетилен – еластичний, прозорий, добрерозчинний. При спільній полімеризації виходить міцний, прозорий, еластичний сополімер.

Особливості ланцюгової реакції полімеризації

1. Реакція проходить за ланцюговим механізмом. Полімер з великою молекулярною масою утворюється на самому початку реакції.

2. Мономер має бути не менш, ніж біфункціональним, тобто здатним утворити два зв'язки.

3. Якщо мономер біфункціональний то утворюється полімер лінійної будови, якщо три- і поліфункціональний – розгалуженої або сітчастої.

4. Для зниження енергії активації реакції ініціювання необхідна присутність ініціатора або підведення енергії ззовні (нагрівання, опро-

мінення).

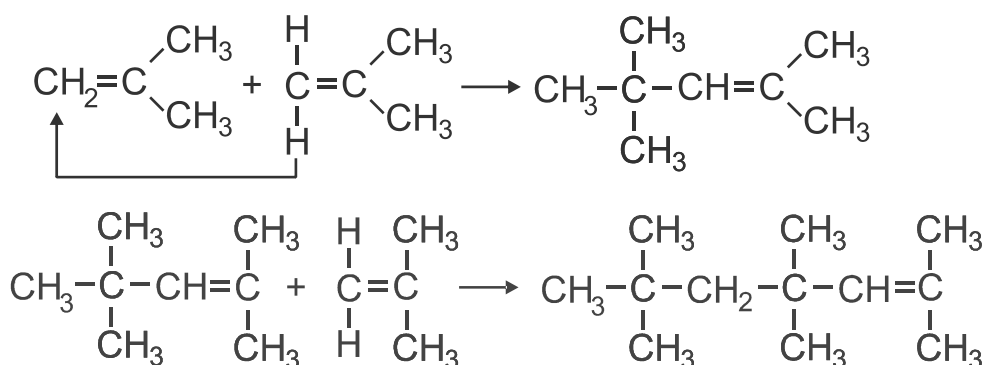
5. Немає виділення побічних продуктів.

6. Склад елементарної ланки збігається зі складом мономеру. У процесі полімеризації знижується ненасиченість порівняно з мономером.

2.4. Східчаста (міграційна) полімеризація

Східчаста (міграційна) полімеризація відбувається за рахунок міграції рухливих атомів або груп. Найчастіше це атом Н або ОН група.

Полімеризація ізобутілену в присутності H_2SO_4 відбувається у такий спосіб:



2.5. Кінетика полімеризації

За законом діючих мас визначимо швидкості різних стадій. Швидкість реакції ініціювання дорівнює:

$$v_{\text{ін}} = k_{\text{ін}} [\text{M}] [\text{I}].$$

Оскільки концентрація ініціатора багато менше концентрації мономеру, то $v_{\text{ін}} = k_{\text{ін}} [\text{I}]$.

Загальна швидкість реакції визначається швидкістю росту ланцюга. Вона дорівнює:

$$v_{\text{р}} = k_{\text{р}} [\text{M}] [\text{R}].$$

Швидкість реакції обриву ланцюга: $v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} [\text{R}]^2$.

Умовою стаціонарного проходження процесу є сталість концентрації вільних радикалів. Вона визначається різницею між швидкістю реакції ініціювання $v_{\text{ін}}$ і швидкістю реакції обриву ланцюга $v_{\text{обр}}$:

$$\frac{d[\text{R}]}{d\tau} = v_{\text{ін}} - v_{\text{обр}} = 0, \quad v_{\text{ін}} = v_{\text{обр}}, \quad k_{\text{ін}} [\text{I}] = k_{\text{обр}} [\text{R}]^2.$$

Із цієї рівності знаходимо значення концентрації вільних ради-

калів і підставляємо його у вираз для загальної швидкості реакції:

$$v_{\text{заг}} = k_p \sqrt{\frac{k_{\text{ін}}}{k_{\text{обр}}}} \cdot [M] \sqrt{[I]} = k_{\text{заг}} \cdot [M] \cdot \sqrt{[I]}.$$

Порядок реакції за мономером дорівнює одиниці, порядок реакції за ініціатором – 0,5.

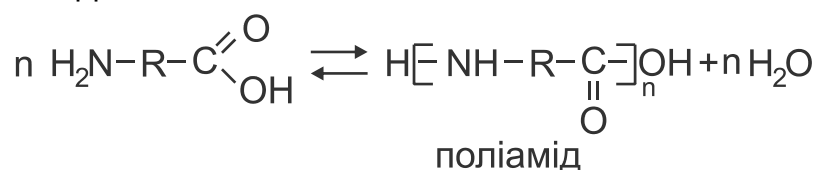
Середній ступінь полімеризації (n) визначається співвідношенням швидкості реакції росту (v_p) і швидкості реакції обриву ланцюга ($v_{\text{обр}}$), яка в умовах стаціонарного проходження процесу дорівнює швидкості реакції ініціювання ($v_{\text{ін}}$):

$$n = \frac{v_p}{v_{\text{обр}}} = \frac{v_p}{v_{\text{ін}}}.$$

2.6. Реакція поліконденсації

Реакцією поліконденсації називається процес утворення полімеру з бі- та поліфункціональних сполук за рахунок взаємодії функціональних груп, що проходить із виділенням побічної низькомолекулярної речовини (води, спирту та ін.)

Наприклад:



Особливості реакції поліконденсації

1. Реакція відбувається за східчастим механізмі. Молекулярна маса зростає поступово.

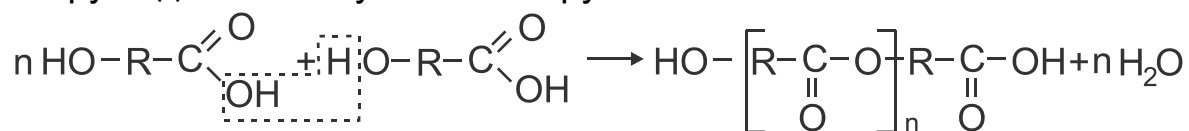
2. Реакція оборотна; підкоряється принципу Ле-Шательє. Для одержання полімеру з високою молекулярною масою необхідно зрушувати рівновагу вправо. Це досягається видаленням зі сфери реакції низькомолекулярних речовин.

3. Мономер має бути не менш, ніж біфункціональним. Для біфункціонального мономеру можливі два випадки:

а) у молекулу мономеру входять дві різні функціональні групи, здатні взаємодіяти між собою, наприклад, оксикислоти $\text{HO}-\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$, амінокислоти $\text{NH}_2-\text{R}-\text{COOH}$.

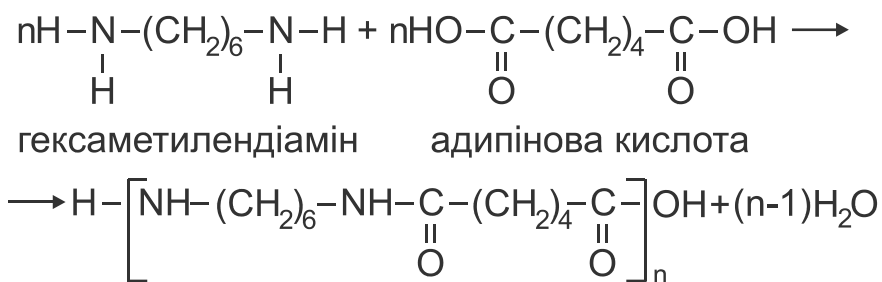
Реакція поліконденсації відбувається за рахунок взаємодії різ-

них груп однієї молекули мономеру:



Для реакції необхідний тільки один мономер;

б) у молекулу мономеру входять дві однакові групи (дикарбонові кислоти $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$; діаміни $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$, двоатомні спирти $\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$ та ін.). Для одержання полімеру необхідно два мономери, функціональні групи яких здатні взаємодіяти одна з одною:



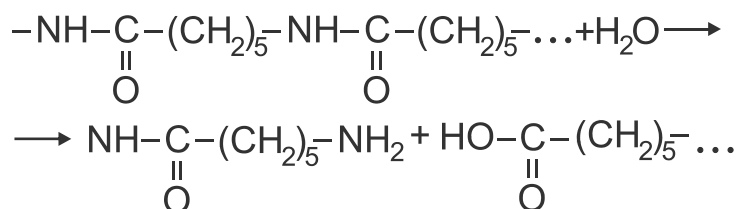
Це поліамід-66 або полігексаадипамід. Співвідношення мономерів 1:1. Якщо в реакції бере участь мінімальне число мономерів для даної реакції, реакція називається **гомополіконденсацією**. Якщо крім мономерів бере участь ще додатковий мономер, то ця реакція називається **сополіконденсацією**.

4. Елементарна ланка полімеру відрізняється від молекул мономеру за складом і будовою.

5. Поліконденсаційні полімери мають вузький молекулярно-масовий розподіл.

6. Якщо мономер, що бере участь у реакції, є біфункціональним, то утворюється лінійний полімер, а якщо три- і багатофункціональний – розгалужений (термореактивний).

Поліконденсація – оборотний процес. Низькомолекулярні речовини, що утворюються у системі, можуть реагувати з макромолекулою, викликаючи їхнє розщеплення:



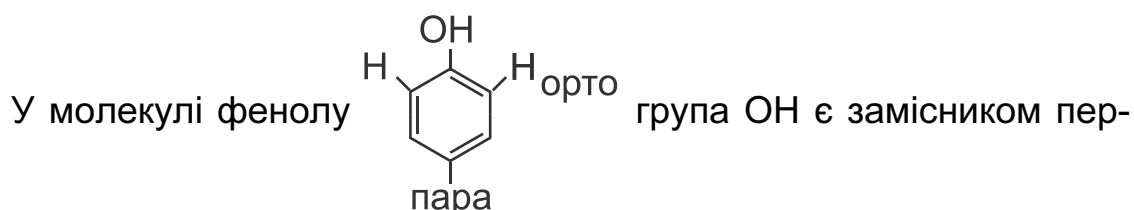
Таким чином, для одержання полімеру великої молекулярної маси необхідно при проходженні реакції видаляти з реакційного середовища низькомолекулярні продукти.

Монофункціональні сполуки, що є присутніми у системі, можуть блокувати реакційноздатні групи макромолекул і припиняти їхній по-

дальший ріст. Тому необхідно очищати мономери від домішок монофункціональних продуктів і строго дотримувати стехіометричне співвідношення компонентів.

2.7. Одержання фенолоформальдегідних смол

Хімічні реакції в бензольному ядрі відбуваються за механізмом електрофільного заміщення. Місце вступу другого замісника в бензольне ядро визначає природа вже наявного в ядрі замісника. За наявності замісника першого роду (алкіли, гідроксил, аміногрупа, галогени) в орто- та пароположеннях відбувається збільшення електронної густини, туди й піде електрофільний замісник (рис. 2). Нітрогрупа, сульфогрупа, карбоксильна, ціаногрупа є замісниками другого роду, які спрямовують замісники до метоположення.



Неподілена електронна пара кисню вступає в сполучення з π -електронною системою бензольного кільця та переміщується частково на зв'язок C–O. Однак кисень є сильно електронегативним елементом (рис. 3).

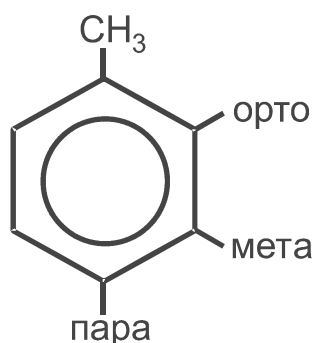


Рис. 2. Орто-, мета- та пароположення бензольного кільця

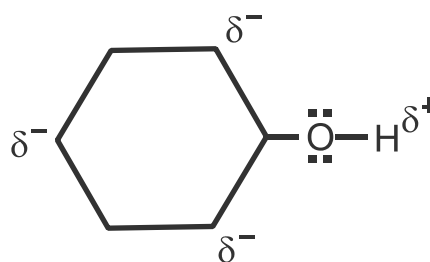


Рис. 3. Розподіл електронної густини в молекулі фенолу

Для компенсації електронної густини він відтягає електрони зв'язку OH; у результаті позитивний заряд на гідроксильному атомі водню підвищується й він легше відщеплюється у вигляді протона. Перенесена до ядра електронна густина зосереджується в орто-пароположеннях, роблячи їх переважними для впливу електрофільних

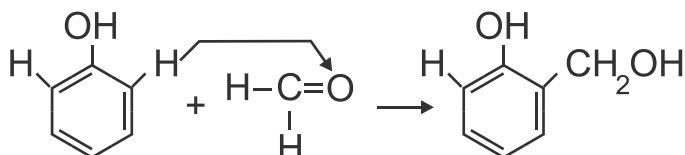
(акцептори електронів) сполук. Залежно від умов реакції фенол може виявляти себе як бі- і трифункціональний мономер.

У молекулі формальдегіду $\begin{matrix} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ карбонільна група має велику полярність. Для неї характерні реакції приєднання. Так, альдегіди легко відновлюються до спиртів. У молекулі формальдегіду є одна подвійна сполука $\text{C}=\text{O}$, отже він є біфункціональним.

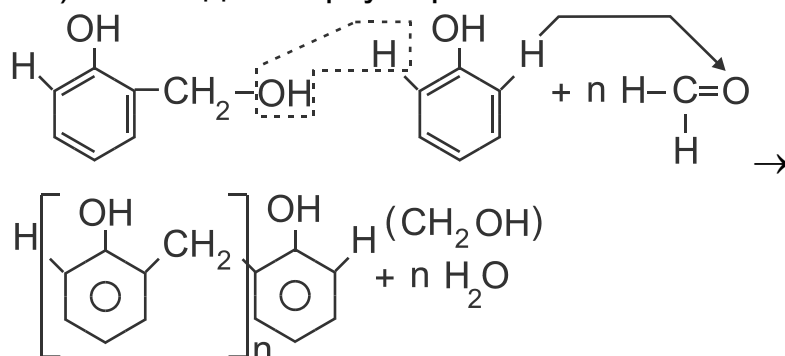
Розглянемо два випадки.

1. Реакція відбувається в кислому середовищі при співвідношенні мономерів 1:1. При цьому утворюється лінійний термопластичний олігомер – новолак. Реакція проходить по стадіях:

1) міграція активного атома водню фенолу до молекули альдегіду й утворення оксібензилового спирту:

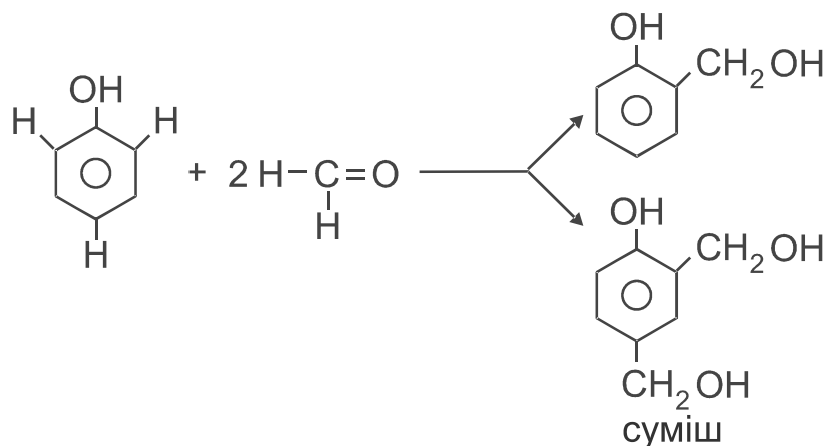


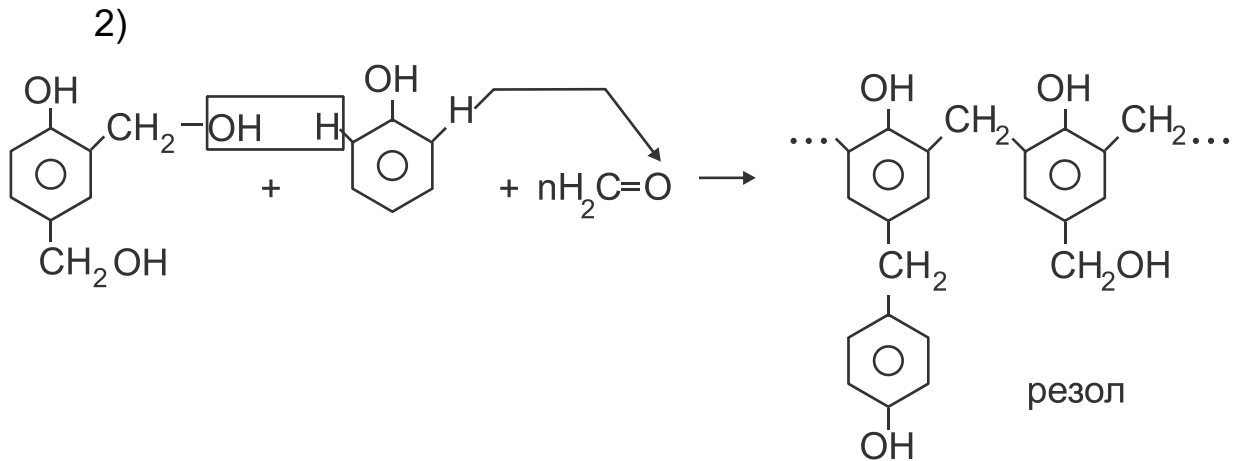
2) взаємодія спирту з фенолом:



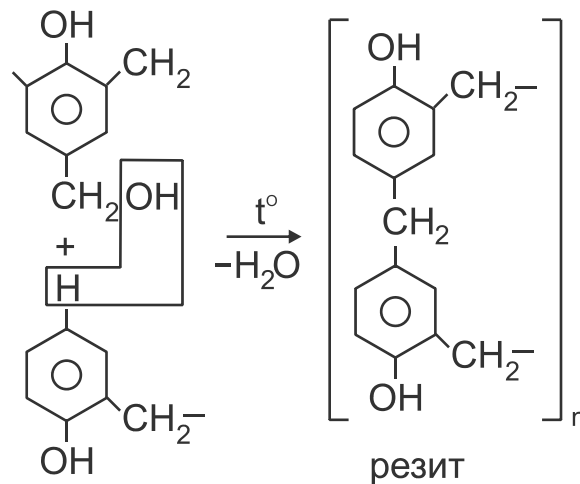
2. Поліконденсація відбувається в лужному середовищі за невеликим надлишком формальдегіду (фенол, формальдегід ~ 1:1,2). Утворюється олігомер розгалуженої будови – резол (термореактивний)

1)





При нагріванні резол переходить у зшитий полімер резит за рахунок взаємодії CH_2OH -групи з рухливими атомами водню бензольного кільця:



Новолак і резол розчиняються в спирті, ацетоні.

2.8. Одержання епоксидних смол

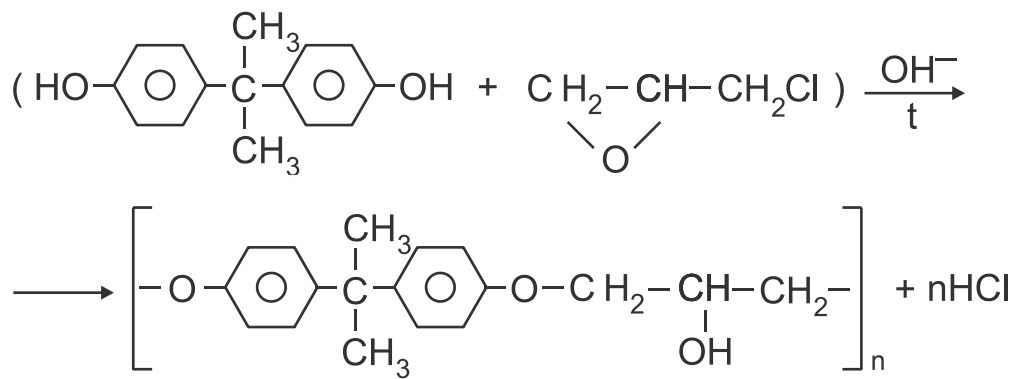
Епоксидні смоли одержують у результаті поліконденсації дифенілпропану

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \end{array}$$

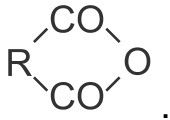
з епіхлоргідрином гліцерину

$$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{H}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$$

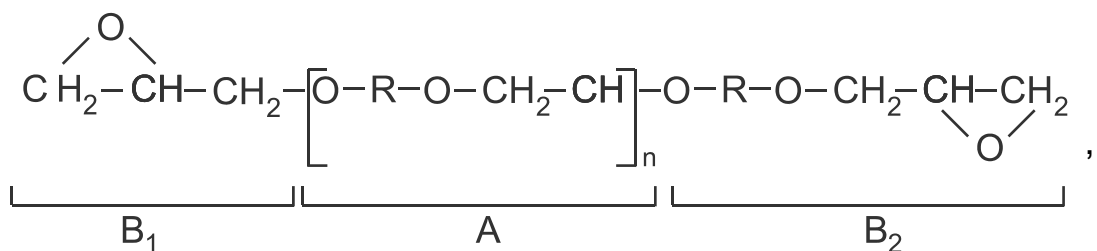
у лужному середовищі при 100°C :



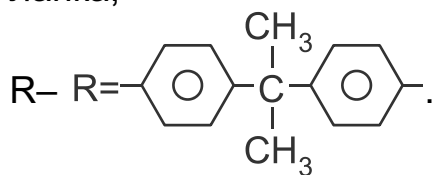
Рухливий атом водню групи OH^- розкриває епоксидне кільце. Одночасно на інших кільцевих групах епіхлоргідрину відбувається відщеплення атомів H та Cl з утворенням епігруп. Ступінь полімеризації $n = 15 \dots 60$. Епоксидна смола розчиняється в ацетоні, толуолі, має дуже високі адгезійні властивості. Ствердіння епоксидних смол виконують за допомогою діамінів типу $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ або альдегідів кислот



Будова епоксидної смоли



де B_1 і B_2 – кінцеві групи, що дають назву полімеру; A – елементарна ланка;



2.9. Кінетика поліконденсації

Кінетичні дані реакції поліконденсації, як правило, виражають через ступінь завершеності реакції, який називається ще ступенем (глибиною) перетворення й позначається p . Він визначає частку функціональних груп одного типу, що прореагували за час τ . Тоді частка функціональних груп, що не прореагували, дорівнює $1-p$. Якщо в сис-

темі присутні тільки біфункціональні мономери, то ступінь закінченості реакції пов'язана зі ступенем полімеризації таким співвідношенням:

$$n = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-p},$$

де N_0 – вихідне число функціональних груп;

N – число функціональних груп, що не прореагували;

P – ступінь закінченості реакції.

У загальному випадку, якщо функціональність мономерів більше двох, то використовують метод Карозерса. Припустимо, що \bar{f} – кількість функціональних груп, що припадають на одну молекулу мономера, або середня функціональність мономера:

$$\bar{f} = \frac{\sum n_i f_i}{\sum n_i},$$

де n_i – число молекул мономера з функціональністю f_i .

Нехай у системі є N_0 молекул мономера на початку реакції та N молекул мономера через час τ . Загальне число функціональних груп становить $\bar{f} N_0$. У кожному елементарному акті взаємодії зникає дві функціональні групи й одна молекула мономера. А всього за час реакції витрачається $N_0 - N$ молекул і $2(N_0 - N)$ функціональних груп. Ступінь закінченості реакції, що показує частку функціональних груп, які прореагували, дорівнює:

$$p = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 \bar{f}} = \frac{2N_0}{N_0 \bar{f}} - \frac{2N}{N_0 \bar{f}} = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{\bar{f}} \left(\frac{N}{N_0} \right).$$

Знаючи, що $n = N_0/N$, одержуємо рівняння Карозерса

$$p = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{\bar{f}} \left(\frac{1}{n} \right) = \frac{2}{\bar{f}} \left(1 - \frac{1}{n} \right).$$

Константа рівноваги не залежить від ступеня полімеризації та описується рівнянням

$$K_{\text{рівн}} = \frac{(N_0 - N_t) N_a}{N_t^{1/2}},$$

где N_a – число молей виділеного низькомолекулярного продукту; N_t – кількість функціональних груп, що не прореагували.

Рівняння поліконденсаційної рівноваги має вигляд

$$n = \sqrt{\frac{K_{\text{рівн}}}{N_a}}.$$

3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ

3.1. Поняття про гнучкість макромолекул

На відміну від низькомолекулярних речовин полімери мають цілий ряд специфічних властивостей. Властивості обумовлені ланцюговою будовою молекул. Вона забезпечує велику гнучкість макромолекулі з таких причин:

а) через високу асиметрію молекул. Матеріал будь-якої твердості при такому співвідношенні довжини до поперечних розмірів мав би високу гнучкість;

б) у результаті вільного внутрішнього обертання окремих ділянок молекули навколо одинарних зв'язків С-С.

Оскільки довжина ланцюга велика, а ланцюг є гнучким, у результаті теплового руху окремі віддалені одна від одної ділянки можуть рухатися поступово як самостійні незалежні малі молекули. Макромолекулу можна умовно розділити на такі ділянки. Відрізок ланцюга полімеру, положення якого в просторі не залежить від положення сусідніх ланок, називається **сегментом**.

Під дією теплового руху макромолекула закручується в клубок тим сильніше, чим гнучкіша молекула. Зміна форми макромолекул під впливом теплового руху або під дією зовнішнього поля, що не супроводжується розривом хімічних зв'язків, називається **конформаційним перетворенням**. Форми молекул, що переходять одна до другої без розриву хімічних зв'язків, називаються **конформаційними**. Найбільш імовірний стан макромолекул, згорнутих у клубок, може здійснюватися великим набором конформацій макромолекул, що відповідають тому самому стану між кінцями полімерного ланцюга. Останнє визначається ентропією даного полімеру. Жорсткість молекули оцінюється довжиною сегмента (чим він коротше, тим гнучкіше молекула). Довжина сегмента визначає фізико-хімічні властивості полімеру.

Гнучкість залежить від низки факторів:

- **від характеру ланцюга** – аліфатичний ланцюг гнучкий (у поліетилену $[-CH_2-CH_2-]_n$, у політетрафторетилену $[-CF_2-CF_2-]_n$). У карболанцюгових аліфатичних полімерах здійснюється обертання навколо зв'язку С-С. Потенційні бар'єри обертання невеликі. Вони особливо малі в полімерів, у ланцюзі яких поруч із одинарним є подвійний зв'язок С=С. Ланцюги таких полімерів гнучкі (наприклад полібутадієн $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]$). У полімерів з ароматичними ланцюгами неможливе обертання навколо бензольного кільця без зміни валентних кутів. Отже, у них ланцюг жорсткий (у поліфенілену $[-C_6H_6-]_n$). Уве-

дення гетероатома зменшує гнучкість у ряді $O > N > S > C$;

- **від розміру замісника** (у полістиролу ланцюг жорсткий, тому що фенільний радикал має великі розміри; у політетрафторетилену – гнучкий, іони фтору мають малі розміри). За наявності того самого атома вуглецю у двох замісників гнучкість ланцюга помітно зменшується. Ланцюги поліакрилатів більш гнучкі, ніж поліметилметакрилатів;

- **від полярності груп, що входять у молекулу.** Наявність таких груп підвищує внутрішньомолекулярну взаємодію. Для атомів хлору полярність дорівнює 6 ккал/моль, а для групи CH_2 – 1 ккал/моль. Чим більш полярний полімер, тим більше дипольний момент його ланки, тим жорсткіше ланцюг.

У політетрафторетилену $[-CF_2-CF_2-]_n$ елементарна ланка симетрична, дипольний момент μ дорівнює нулю, тому ланцюг гнучкий. У поліакрилонітрилу $[-CH_2-CHCN-]_n$, ($\mu=3,5D$), у поліаміду $[-R-CO-NH-]_n$ ($\mu=3,7D$), у полівінілхлориду $[-CH_2-CHCl-]_n$ ($\mu=1,47D$) ланцюги жорсткі через наявність полярних груп ($-CH_2CN$, $-CONH-$, $-CCl$). Жорсткість зростає, якщо між ланцюгами можливе утворення водневих зв'язків, наприклад, між групами OH^- у полівінілового спирта і групами $-NHCO-$ у поліамідів. За міцністю водневих зв'язки розташовуються в ряд: $O \dots H > S \dots H > N \dots H > F \dots H$.

Гнучкість зшитих полімерів залежить від частоти сітки. У полімерів з малою частотою сітки ланцюги гнучкі (каучук), з великою частотою – жорсткі (ебоніт, резит).

Гнучкість підвищується при підвищенні температури за рахунок посилення теплового руху сегментів.

У полімері може спостерігатися два види теплового руху:

- 1) рух сегментів як окремих малих частинок;
- 2) рух макромолекули в цілому.

Звідси й двоїстий характер хімічних і фізико-хімічних властивостей полімерів: або вони поведуться як сукупність малих тіл (хімічні реакції при високоеластичній деформації), або як одна частинка (зшивання у в'язкотекучому стані).

3.2. Аморфні й кристалічні полімери

Полімери можуть перебувати тільки в конденсованому стані: твердому й рідкому. Залежно від характеру орієнтації молекул одна відносно одної полімери поділяються на **аморфні** й **кристалічні**. У кристалічних є кристалічна ґратка, тобто далекий порядок. При плавленні ґратка руйнується, усі властивості змінюються стрибком. Відбувається перехід у рідкий стан (рис. 4).

У аморфних полімерів кристалічні ґратки відсутні, є лише ближній порядок (як і в рідинах). За всіх температур вони знаходяться в рідкому стані. При підвищенні температури їх властивості змінюються поступово. У них немає температури плавлення і фазового переходу (рис. 5).

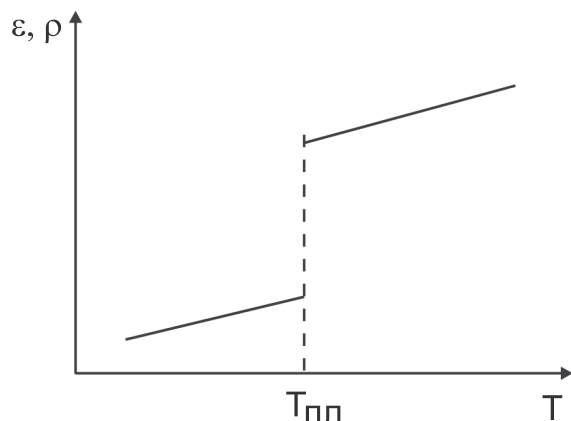


Рис. 4. Зміна властивостей кристалічних полімерів зі зростанням температури (Т) (ε – деформація, ρ – густина)

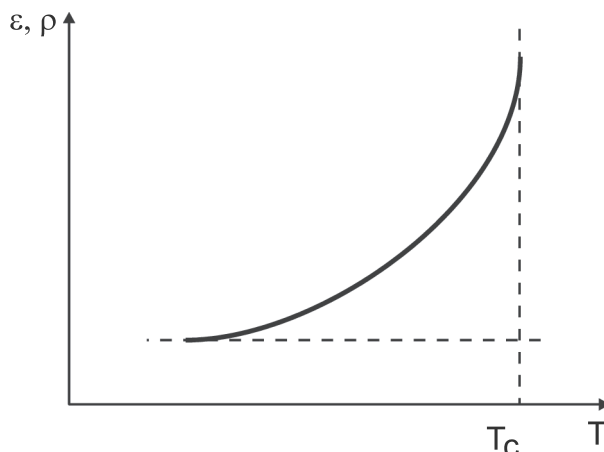


Рис. 5. Зміна властивостей аморфних полімерів зі зростанням температури (Т) (ε – деформація, ρ – густина)

3.3. Надмолекулярні структури

Надмолекулярні структури – будь-які структури, які утворюються в результаті різного укладання макромолекул одна відносно одної. У аморфних полімерів спостерігаються лише первинні надмолекулярні структури: глобули й пачки.

Глобула складається з однієї макромолекули, згорнутої в хаотичний або впорядкований клубок. При контактуванні глобул можуть виникати полімолекулярні глобулярні структури – ланцюжки з окремих кульок.

У пачках макромолекули по 10 - 15 штук орієнтовані паралельно одна одній. Довжина пачки більше довжини макромолекули. Пачка має високу гнучкість. З пачки утворюються більш складні агрегати: дендрити, смугасті структури (каучук).

Найбільше число надмолекулярних структур спостерігається в кристалічних полімерів. **Кристалізуються лише стереорегулярні полімери.** Кристалізація починається усередині пачки. При цьому відбувається два види орієнтації молекул:

- орієнтація макромолекул одна відносно одної;
- орієнтація ланок одного полімерного ланцюга відносно ланок іншого ланцюга.

Потім кристалізація полімерів може відбуватися за двома механізмами:

- пластинчастим (пачки складаються в стрічки поворотом на 180° , тим самим зменшується загальна поверхня пачки, стрічки накладаються одна на одну й утворюють пластини (так утворюються одиничні кристали поліетилену));
- фібрилярним (пачки кристалізуються уздовж фібрил. У середині пачки молекули ланцюги розташовуються у вигляді спірالی по гвинтовій осі. Виникають кристалічні ґратки, які властиві тільки полімерам. Ці витягнуті пачки і є фібрили).

Існують і більш складні кристалічні утворення – сфероліти, коли кристалізація пачок відбувається від центру по радіусу. Гнучкі полімери можуть кристалізуватися як за пластинчастим, так і фібрилярним механізмом; жорсткі полімери – переважно за фібрилярним (поліаміди, поліефіри).

Особливістю кристалічних полімерів є те, що вони не кристалізуються на 100%. Одна пачка може належати і до аморфної і кристалічної фаз одночасно. Тому вони є двофазними системами.

3.4. Фізичні стани аморфних полімерів. Термомеханічні криві

Розрізняють три фізичних стани аморфних полімерів: склоподібний, високоеластичний і в'язкотекучий. Розрізняються вони за видами теплового руху, за енергіями міжмолекулярної взаємодії і за типами деформації. Той самий полімер може переходити з одного фізичного стану в інший при зміні температури. Зручно розглядати їх за допомогою термомеханічної кривої (залежність деформації (ε) від температури (T) при постійному напруженні (σ)) (рис. 6).

Перша ділянка (1) кривої відповідає склоподібному стану полімеру. У цьому стані дуже велика міжмолекулярна взаємодія; немає поступального руху сегментів і ланцюга в цілому. Відповідно до закону Гука вид деформації буде пружним:

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

де σ – напруження; E – модуль пружності; ε – деформація.

Пружна деформація – оборотна деформація, коли тіло повністю відновлює свою форму відразу після зняття навантаження. Характеризується великим модулем пружності. У процесі деформування відбувається деформація валентних кутів у молекулі й натяг валентних і міжмолекулярних зв'язків. Внутрішня енергія зростає при деформації й знижується при знятті навантаження. Склоподібний стан є нерівноважним. Він виникає при охолодженні полімеру, коли не відбулося утворення

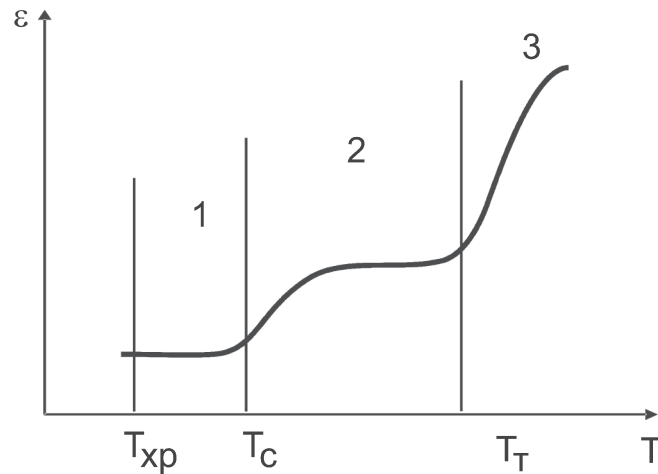


Рис. 6. Термомеханічна крива аморфного полімеру

кристалічних ґраток, а отже, немає виділення енергії кристалізації через велику в'язкість полімеру. Тому внутрішня енергія аморфного полімеру вище, ніж кристалічного. Надлишок внутрішньої енергії компенсується великою в'язкістю, що перешкоджає кристалізації. У склоподібному стані знаходяться полістирол, поліметилметакрилат.

Пружній деформації піддаються й кристалічні полімери: поліетилен, поліаміди та ін.

Друга ділянка (2) кривої відповідає високоеластичному стану. Це властиве тільки полімерам і характеризується здатністю полімерів до високоеластичної деформації. Високоеластична деформація – значна оборотна зміна форми тіла під впливом порівняно невеликих прикладених напружень. Виражається вона рівнянням $\sigma_{ел} = E_{ел} \cdot \varepsilon_{ел}$, подібним до закону Гука, де величини ε , E , σ мають той же сенс, що й у рівнянні Гука, але належать до високоеластичної деформації, яка має такі особливості:

- малий модуль пружності (каучук може збільшити свою довжину в 5-6 разів за невеликих навантажень);

- нерівномірний релаксаційний характер (максимальне рівноважне значення деформації досягається не відразу, а через певний час). Час досягнення рівноваги називається часом релаксації τ . І після зняття навантаження полімер не відразу відновлює свою довжину, а через час τ . Тому швидкість розвитку деформації відстає від швидкості прикладання напруження. На графіку залежності деформації від напруження криві навантаження й розвантаження не збігаються – утворюється петля гістерезису (рис. 7).

Полімер, що не досягнув стану рівноваги, при повторному прикладанні навантаження вже не зможе мати більші значення високо-

еластичної деформації. А при подальшому збільшенні напруження полімер починає руйнуватися – досягається границя міцності. Звідси поняття – «пам'ять» полімерів.

У загальному випадку випробовувати полімери необхідно в умовах їхньої експлуатації. У високоеластичному стані у полімерів є рух сегментів один відносно одного, але відсутній рух макромолекул у цілому. Молекула "не втрачає" своїх «сусідів», а поводить як велика кількість малих тіл. У процесі високоеластичної деформації відбувається розпрямлення гнучких ланцюгів полімеру при прикладанні навантаження й скручування їх у клубок після зняття навантаження.

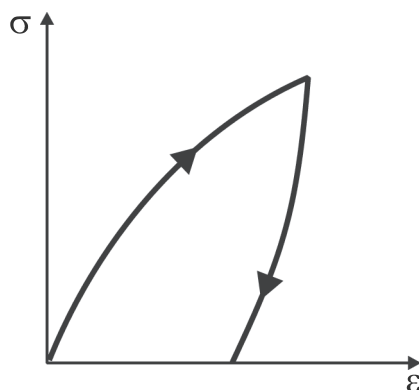


Рис. 7. Петля гістерезису

Це здійснюється тільки за рахунок переміщення сегментів, тобто зміни конфігурації ланцюга, його ентропії.

Ентропія зменшується при деформації полімеру й зростає після зняття навантаження. Внутрішня енергія залишається незмінною. Прагнення макромолекул згорнутися в клубок під впливом теплового руху сегментів протидіє прикладеному напруженню, а отже, й високоеластичній деформації. Цим пояснюється важкість зминання тканин із синтетичних волокон. З підвищенням температури рухливість сегментів зростає – зростають гнучкість ланцюга і його здатність до високоеластичної деформації.

Полімер при нагріванні зменшує свою довжину за рахунок скручування молекул, а при охолодженні збільшує її за рахунок розпрямлення (аномалія).

Час релаксації залежить від розміру сегмента (гнучкості), в'язкості (енергії міжмолекулярної взаємодії), температури:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{u_0 - a\sigma}{kT}},$$

де a – стала, що залежить від розміру сегмента; σ – напруження; k – стала Больцмана; T – температура, К; τ_0 – стала – період коливань

атомів у молекулі ($\sim 10^{-13}$ с); U_0 – енергія активації вільного внутрішнього обертання ($\sim 1,0 \dots 1,5$ ккал/моль), тобто того ж порядку, що й енергія когезії – міжмолекулярної взаємодії.

При підвищенні температури (T), навантаження (σ) і при зростанні гнучкості (a) зменшується час релаксації (τ). При зниженні температури час релаксації τ зростає настільки, що релаксація напруження може і не відбутися. Тому в склоподібному стані в полімерів спостерігається змушена високоеластична деформація за дуже великих напружень, коли тіло не відновлює своїх розмірів (витягування ниток, плівок). Відновлювати свою форму полімер здатний лише при нагріванні (прасування тканин). У високоеластичному стані за кімнатної температури перебуває каучук.

Третя ділянка (3) кривої відповідає області в'язкотекучого стану. Він характеризується рухливістю (переміщенням) макромолекули як єдиного цілого (молекула «міняє» своїх сусідів) і здатністю до пластичної необоротної (залишкової) деформації. Такий стан властивий лінійним (але не зшитим) полімерам.

Особливості в'язкої течії полімерів:

- висока в'язкість, обумовлена великою молекулярною масою;
- у процесі течії в'язкість зростає настільки, що течія може припинитися. Течія відбувається шляхом переміщення сегментів; молекула розпрямляється (виявляються високоеластичні властивості), орієнтується відносно інших ланцюгів, що приводить до різкого збільшення міжмолекулярних взаємодій і кристалізації полімерів. Ця властивість використовується для одержання ниток і плівок в ізотермічних умовах.

Термомеханічна крива дозволяє визначити температури, за яких відбувається перехід полімеру з одного фізичного стану в інший. У аморфних полімерів ці переходи відповідають не одному значенню температури, а інтервалу температур. При цьому не змінюється фазовий стан полімеру, тобто його структура. Температура, що відповідає переходу полімеру зі склоподібного стану у високоеластичний, називається **температурою склування** T_c , а температура, що відповідає переходу з високоеластичного стану у в'язкотекучий, – **температурою текучості** T_t . Температура, за якої відбувається крихке руйнування полімеру без деформації, називається **температурою крихкості** ($T_{кр}$). Вона перебуває в області склоподібного стану. В інтервалі температур $T_{кр} \dots T_c$ виявляються властивості змушеної еластичності. Температурний інтервал для різних полімерів різний і залежить від гнучкості ланцюга й молекулярної маси. У олігомерів немає високоеластичного стану. При нагріванні вони відразу переходять у в'язкотекучий стан. **Тем-**

пература їхнього розм'якшення (T_p) збігається з T_c . Зі зростанням молекулярної маси зростає T_c , потім її зростання припиняється і з'являється область високоеластичного стану. Молекулярна маса, за якої припиняється зростання T_c і виникає область високоеластичного стану, відповідає механічному сегменту. При подальшому збільшенні молекулярної маси зростає T_T і розширюється область високоеластичного стану. Чим більш гнучкі полімери, тим нижче температура склування (для каучука $T_c = -70^\circ\text{C}$, для полістиролу – $+80^\circ\text{C}$, для ПВХ – $+80^\circ\text{C}$, для поліакрилонітрилу – вище температури розкладання).

Залежно від фізичного стану за кімнатної температури полімери поділяються на три групи:

- 0) в'язкотекучі (олігомери) – епоксидні смоли, новоллак;
- 0) високоеластичні (еластомери) – каучуки;
- 0) пластики або пластмаси (пластомери) аморфні та кристалічні – полістирол і поліаміди.

При підвищенні температури пластмаси можуть переходити в каучуки, а при зниженні – каучуки переходять у пластмаси.

У кристалічних полімерів термомеханічні криві мають інший вигляд: деформація їх залишається постійною аж до температури плавлення, а при вищій – різко зростає (рис. 8, а). Якщо деформувати полімер, здатний до кристалізації, то спочатку він поводить себе як звичайний аморфний полімер, проходячи через області склоподібного та високоеластичного станів (ізотактичний аморфний полістирол) (рис. 8, б). Але у високоеластичному стані різко зростає рухливість сегментів, з'являється можливість орієнтації ланцюгів один відносно одного і настає кристалізація полімеру, після чого він поводить себе як звичайний кристалічний полімер.

Фізико-хімічні властивості кристалічних полімерів залежать від типу надмолекулярних структур. Найбільш міцні полімери з фібрилярною структурою, тому що щільне пакування й орієнтація молекул одна відносно одної забезпечують велику кількість контактів і високі значення енергії міжмолекулярної взаємодії. Найменш міцні полімери з глобулярною структурою, вони крихкі, руйнуються при ударах. Чим менше розмір надмолекулярних структур, тим вищі еластичність і міцність.

Оскільки пластмаси, волокна та інші кристалічні полімери експлуатуються у твердому агрегатному стані (склоподібному або кристалічному), температура їхньої експлуатації має бути на $50\dots 80^\circ\text{C}$ нижче T_c або $T_{пл}$, а величини T_c та $T_{пл}$ визначають їхню теплостійкість – температуру, вище якої їх експлуатувати не можна. Для каучуків T_c є нижньою границею експлуатації, що визначає їх морозостійкість, нижче якої вони втрачають еластичні властивості.

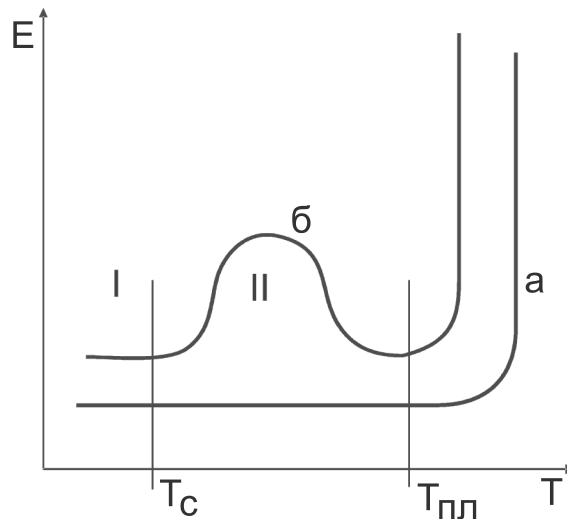


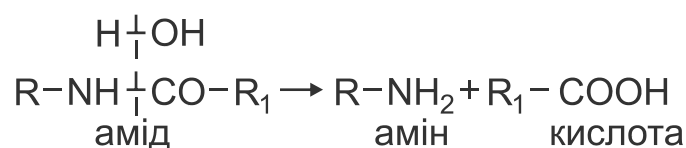
Рис. 8. Термомеханічна крива стереорегулярного полістиролу:
а – кристалічного; б – аморфного

3.5. Деструкція і старіння полімерів

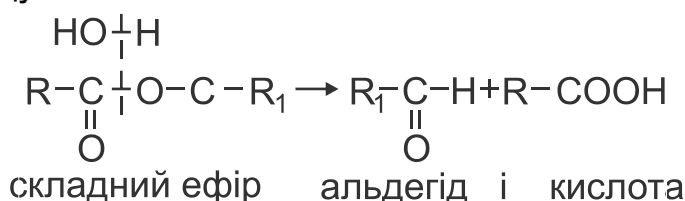
Деструкція полімерів – це процес руйнування макромолекул під дією тепла, світла, кисню, радіації, механічних напружень, хімічних, біологічних та інших факторів. Реакції деструкції відбуваються з розривом зв'язку основного ланцюга й зі зменшенням молекулярної маси полімеру. Вони супроводжуються зміною структури полімеру: утворенням подвійних зв'язків, зшиванням, відщепленням бічних відгалужень. У результаті деструкції полімер змінює свої фізичні й механічні властивості й часто стає непридатним для застосування. Знання процесів деструкції необхідні для вибору умов синтезу й переробки, а також експлуатації виробів з них, розробки методів захисту від різних впливів.

Старіння – зміна фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей полімерів у часі в процесі експлуатації й зберігання. Це складний процес, що містить різні види деструкції, які виникають одночасно під впливом великої кількості факторів. Деструкція буває хімічною й фізичною.

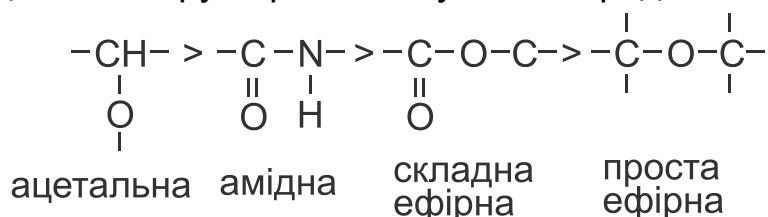
Хімічна деструкція підрозділяється на гідролітичну й окисну. Гідролітична відбувається під впливом води, кислот, лугів, спиртів і внаслідок розриву зв'язку між атомами С і гетероатомами (О, S, N). Наприклад, у поліамідів руйнується амідна група у зв'язку С–N з утворенням аміну й кислоти:



У полієфірів руйнується ефірна група у зв'язку C–O з відновленням альдегіду й кислот:

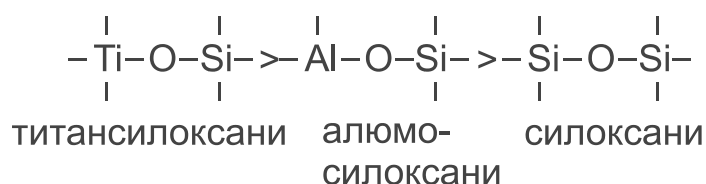


Схильність до гідролізу визначається природою функціональних груп, полярністю й енергією зв'язку. За ступенем схильності до гідролізу функціональні групи розташовуються в ряд



Найбільш стійкими є прості полієфіри, а найменш – целюлоза і її похідні, потім – білки й поліаміди. Вуглецевий зв'язок більш стійкий до дії хімічних агентів.

Для елементарних полімерів стійкість зв'язків до гідролізу знижується в ряді



Схильність до хімічної деструкції залежить від фізичної структури полімеру. Аморфні полімери менш стійкі до хімічної деструкції, ніж кристалічні.

Окисна деструкція, як і фізична, відбувається під впливом кисню за ланцюговим механізмом.

Фізична деструкція полімерів проходить під впливом фізичних факторів: світла (фотохімічна), радіації (радіаційна), механічних напружень (механічна), тепла (термічна), а також факторів змішаного типу та їх комбінацій.

Механізм фізичної деструкції – ланцюговий, буває вільнорадикальним (зв'язок ковалентний), іонним (зв'язок іонний) і іоннорадикальним (радіаційна деструкція). Механізм проходить через всі стадії ланцюгового процесу. Під впливом фізичних факторів у молекулі рвуться найменш міцні зв'язки й утворюються вільні макрорадикали, які можуть вступати в різні хімічні реакції з утворенням розгалужених, сітчастих і невизначених полімерів.

Термічна деструкція

Теплове діяння у більшості випадків викликає зміну хімічного складу ланок, зміну кратності зв'язків, перегрупування атомів, появу нових функціональних груп, а також деполімеризацію. Глибина цих процесів визначається хімічною будовою полімеру, температурою й тривалістю теплового впливу. Хімічні зміни супроводжуються утворенням низькомолекулярних газоподібних речовин і підвищенням процентного вмісту вуглецю в полімері. Це приводить до виникнення подвійних зв'язків. Подібна зміна підвищує термічну стійкість до подальших теплових діянь. Особливо помітне зростання термостійкості є особливо значним, якщо в результаті початкової деструкції макромолекули набувають сполучених подвійних зв'язків по всій довжині основного ланцюга. Термічна деструкція багатьох полімерів відбувається дуже глибоко, розкладаючись на мономері. Максимальний вихід мономеру спостерігається при деполімеризації мономерів, ланки яких містять четвертинний атом вуглецю (метакрилати). Можлива також і внутрішньомолекулярна циклізація.

Найбільш стійкою до термічної деструкції є зв'язок С–С у незаміщених атомів вуглецю. Уведення замісників знижує міцність зв'язку та термостійкість у ряді поліетилену, поліпропілену, поліізобутилену. Тому нерозгалужені полімери більш термостійкі, ніж розгалужені, а ізотактичні більш стійкі до термічної деструкції, ніж атактичні.

Однак не усі замісники діють однаково. Атоми фтору підвищують термостійкість. Найбільш термостійкими серед карболанцюгових полімерів є політетрафторетилен. Ароматичні замісники меншою мірою знижують термостійкість (полістирол більш стійкий, ніж поліпропілен). Багато гетероланцюгових полімерів, в ланцюгах яких є зв'язок С–О, мають невисоку термостійкість. Найбільш термостійкими є елементоорганічні та неорганічні полімери, що з'єднують у ланцюги атоми Ti, Al, B, Si. Термічна деструкція гетероланцюгових полімерів проходить звичайно до утворення низькомолекулярних органічних речовин і великої кількості оксидів азоту, вуглецю, води.

Під дією тепла сітчастий полімер продовжує перебувати в склоподібному або високоеластичному стані, що утруднює видалення з нього газоподібних продуктів розпаду. Це призводить до численних вторинних процесів, що змінюють склад полімеру.

Окисна деструкція

Окисна деструкція відбувається під впливом кисню повітря або озону. У реальних умовах зберігання й експлуатації полімерів вона проходить поряд з іншими видами деструкції. Первісна стадія пов'язана з при-

єднанням кисню до деяких ланок макромолекул. Воно може викликати утворення різних функціональних груп (гідроксильних, карбоксильних, карбонільних). Поява цих груп збільшує полярність полімерів і призводить до погіршення їхніх діелектричних властивостей, зменшення пружності, підвищення температури крихкості та склування.

При окисній деструкції відбувається окислювання подвійних зв'язків, зв'язків, з'єднаних з подвійними, або зв'язків у третинних атомів вуглецю. У результаті утворюється перекис $R-OO-R$ або гідроперекис $R-OO-H$, які легко розпадаються на радикали і починають ланцюговий процес деструкції. Утворення перекисних і гідроперекисних груп викликає вторинні реакції, що призводять до руйнування макромолекул.

Для надання полімерам великої стійкості до окисної й термічної деструкції в них вводять стабілізатори й домішки проти старіння в кількості не більш 2%, щоб не змінювалися фізико-хімічні властивості полімеру. Домішками проти старіння можуть бути речовини, що вступають в реакцію з киснем, який дифундує усередину макромолекул з більшою швидкістю, ніж швидкість взаємодії кисню з полімером. До таких сполук відносять феноли, аміни. Часто продукти деструкції зв'язують стабілізаторами. Наприклад, для зв'язування утвореного хлороводню в полімер вводять солі свинцю, кадмію, барію або аміни.

Механічна деструкція

При механічній деструкції рвуться зв'язки в ланцюзі найбільш довгих макромолекул. Утворені вільні макрорадикали потім беруть участь у процесах зшивання. Спостерігається при механічних напруженнях, при дії ультразвуку, при течії полімерів у вузьких трубах. За даного виду деструкції відсутні газоподібні продукти розпаду, мономери й низькомолекулярні ділянки ланцюгів.

Радіаційна деструкція

Найбільш глибоке руйнування полімерів при радіаційній деструкції. Квант енергії $h\nu$ α -, β -частинок, γ -променів і нейтронів має високу енергію й викликає порушення й іонізацію окремих ланок, надає макромолекулі підвищеної нестійкості. У полімерах можуть рватися будь-які типи зв'язку. При цьому відбувається розрив хімічних зв'язків з утворенням вільних радикалів, зшиванням полімерних ланцюгів, зміна молекулярної маси, хімічного складу, особливо в присутності кисню. Деструкція супроводжується перегрупуванням тільки тих атомів, які перебувають поблизу місця розриву. Виділяється велика кількість газоподібних продуктів. Деструкція проходить за будь-якої температури.

Залежно від типу полімеру переважає або зменшення молекулярної маси або зшивання полімеру.

Для захисту від фізичної деструкції полімери стабілізують введенням речовин, які легко вступають у реакції з радикалами, але при цьому утворюються неактивні радикали, тобто за допомогою інгібіторів ланцюгового процесу передавачів ланцюга. Антиоксидантами є феноли, ароматичні аміни, сульфіді, меркаптани, фосфіни.

Стабілізаторами фотохімічних деструкцій є речовини, що легко поглинають світло. Потім вони випромінюють його квантами меншої енергії, безпечними для полімеру.

Велике значення має здатність полімеру чинити опір абляції – абляційна стійкість. Абляція – руйнування матеріалу, що супроводжується винесенням його маси при впливі гарячого газового потоку. Абляційна стійкість полімерів визначається їх стійкістю до зазначених видів деструкції. Високу абляційну стійкість ($\sim 3000^\circ\text{C}$) мають сітчасті полімери, а низьку – лінійні ($\sim 900^\circ\text{C}$).

3.6. Електричні властивості полімерів

а) **Діелектричні властивості.** Електричні властивості полімерів визначаються їхньою хімічною будовою – ковалентним типом зв'язку в макромолекулах. У основній масі всі вони – діелектрики; в склоподібному стані за температур $T < T_c$ мають більші значення питомого електричного опору ($10^{13} \dots 10^{19}$ Ом·см) і малі величини об'ємної електропровідності ($10^{-13} \dots 10^{-19}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$). Остання зростає зі збільшенням температури, особливо у високоеластичному стані при $T > T_c$. Самі молекули в переносі заряду участі не беруть. Електропровідність полімерів обумовлена наявністю домішок (іонів), рухливість яких зростає з температурою.

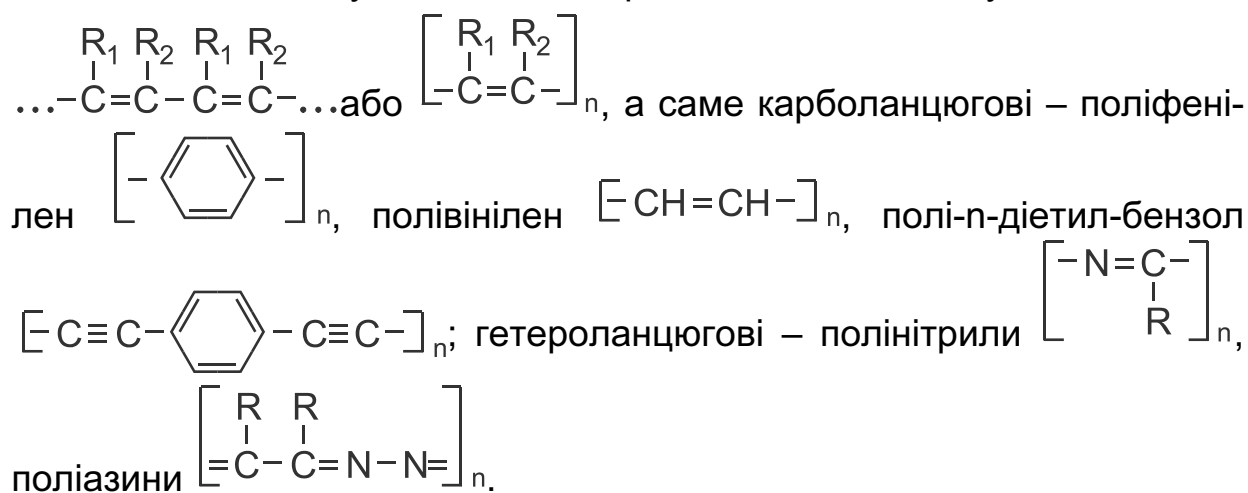
Діелектрична проникність ϵ за температур $T < T_c$ для неполярних полімерів змінюється у межах 2,0...2,5, для малополярних – у межах 4...12,0 і для сильнополярних – у межах 15...20 і може досягати 70.

Полімери знаходять широке застосування як електроізоляційні матеріали. Для них уводиться характеристика – діелектричні втрати – це частина енергії електричного поля, що необоротно розсіюється в діелектрику у вигляді теплоти, викликаючи нагрівання діелектрика (шкідливе явище).

Причиною електричних утрат є поляризація діелектрика в електричному полі, а саме орієнтація диполів полімеру, що має релаксаційний характер. Величина коефіцієнта втрат залежить від хімічної природи полімеру, гнучкості його ланцюга, наявності полярних груп.

За певних значень температури й частоти поля для кожного полімеру вона досягає максимального значення. У полімерів спостерігається два види діелектричних утрат: дипольно-сегментальні та дипольно-групові. Перший вид втрат є як у полярних, так і в неполярних полімерів. Він відповідає орієнтації сегментів полімеру в електричному полі й у високоеластичному стані, коли висока рухливість сегментів. Збільшення жорсткості ланцюга, кристалізація, зшивання полімеру зменшують сегментальні діелектричні втрати. Другий вид втрат характерний для полярних полімерів. Він відбувається за рахунок орієнтації полярних груп і спостерігається навіть у склоподібному стані.

б) **Напівпровідникові властивості.** Напівпровідникові властивості в основному мають полімери із системою сполучених зв'язків



Електропровідність їх змінюється в межах від 10^{-10} до $10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Такі полімери мають цілий ряд властивостей, не звичайних для органічних сполук. Вони термостійкі, витримують температури порядку $400 \dots 500^\circ \text{C}$, тому що полімерні ланцюги їх жорсткі (немає обертання навколо зв'язків $\text{C}=\text{C}$), мають фотопровідність, парамагнітні властивості, оскільки в макромолекулах є неспарені електрони. Тому вони є гарними інгібіторами термо- й фотоокисної дедукції полімерів, мають каталітичну активність і підвищену густина за рахунок зменшення відстані між атомами вуглецю в ланцюзі, що відбувається при утворенні полісполученої системи.

Багато таких полімерів, як напівпровідники, уже знайшли застосування як нагрівальні елементи, матеріали для електрофотографії, провідні покриття, екрани, термістори, елементи радіосхем тощо. Зазначені полімери відносять до органічних напівпровідників.

Напівпровідникові властивості полімерів, а саме, особливості органічних напівпровідників, визначають **два фактори**:

1) **будова окремої молекули** (наявність у ній полісполученої системи зв'язків);

2) **структура і властивості органічної речовини як твердого тіла**, тобто характер упакування молекул і взаємодія між ними.

Розглянемо докладно вплив кожного фактора.

Будова молекул. Молекули всіх органічних напівпровідників повинні мати систему сполучених зв'язків. Провідність органічних речовин зростає зі збільшенням довжини ланцюга сполучення в молекулі. При утворенні сполученої системи зв'язків утворюється загальна π -електронна хмара молекули. У результаті цього відбувається делокалізація π -електронів: вони вже не зв'язані зі своїми атомами (C, O, N), а можуть вільно переміщатися уздовж ланцюга сполучення. Чим більше число π -зв'язків бере участь у сполученні, тим вище делокалізація π -електронів і тем менше енергія їхнього порушення ΔW , необхідна для розпаровування π -зв'язку і переведення електрона в зону провідності (енергія активації провідності) (рис. 9).

Це видно з такої формули:

$$\Delta W = \frac{h^2}{8ml} \frac{N+1}{N^2},$$

де h – стала Планка; m – маса електрона; N – число π -електронів; l – довжина однієї ланки поліметилового ланцюга ($-\text{CH}-$); $\Delta W = E/2$ (E – ширина забороненої зони).

При порушенні макромолекули в ній виникає два або більше неспарених електронів за рахунок розпаровування π -зв'язків. Молекула перетворюється в бірадикал, у результаті чого полімер має парамагнітні властивості. При достатній довжині сполученої системи зв'язків енергія порушення електрона ΔW настільки низька, що розпаровування π -зв'язків відбувається вже за кімнатної температури. Зі збільшенням довжини ланцюга сполучення знижується потенціал іонізації молекули I , тобто енергія відриву електрона від молекули, і зростає діамагнітна сприйнятливості молекули.

Структура твердого тіла. Однак наявності лише **сполученої системи** зв'язку в молекулі полімеру недостатньо для виявлення ним напівпровідникових властивостей. Необхідна ще його певна **структура** як твердого тіла – наявність кристалічних ґраток і певної величини міжмолекулярної взаємодії. Тільки оптимальне сполучення цих двох факторів забезпечує органічним речовинам напівпровідникові властивості.

Всі органічні напівпровідники мають молекулярну кристалічну ґратку. У межах молекули зі сполученою системою зв'язків енергія порушення електрона мала (як у кристалі металу). Тому органічні напівпровідники мають вузьку зону провідності ΔE , оскільки вона визначається довжиною сполученої системи зв'язків окремої молекули, а не будовою кристала в цілому (як у кристалі металу). Ширина забороне-

ної зони звичайно велика, тому що вона визначається енергією переносу електрона від молекули до молекули.

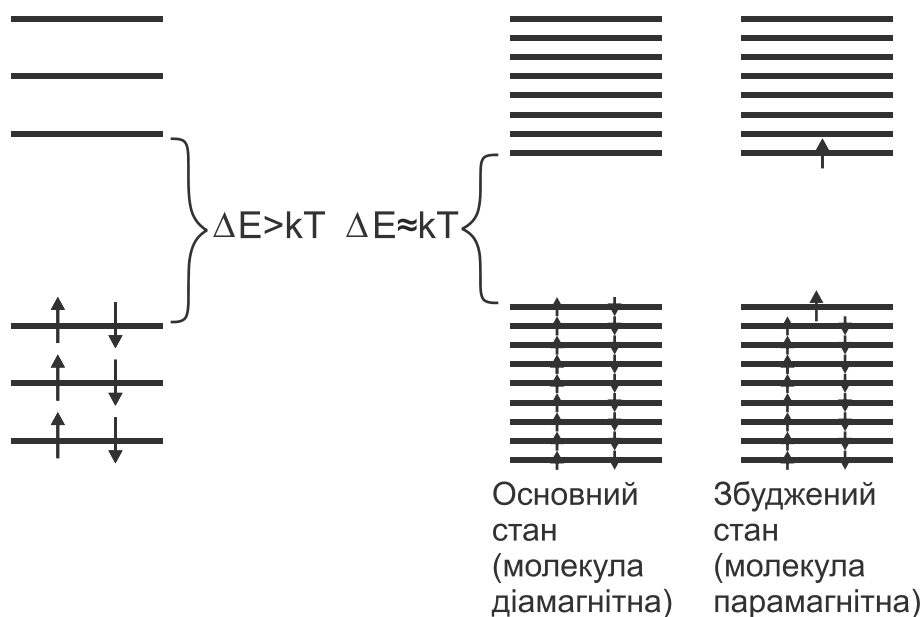


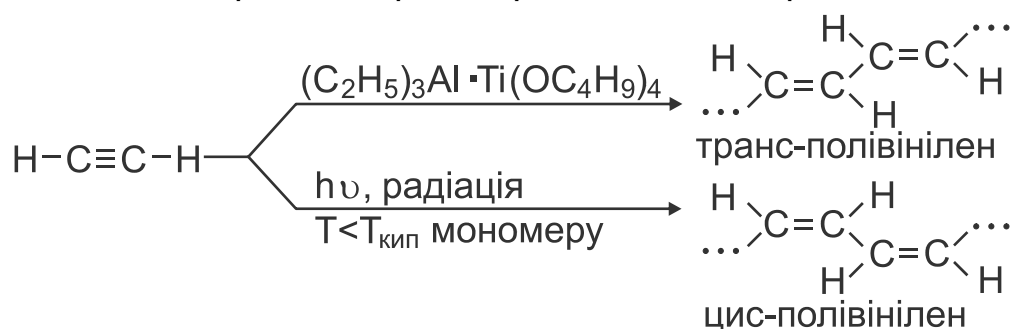
Рис. 9. Зменшення ширини забороненої зони ΔE у молекулі в міру зростання числа сполучених π -зв'язків; а – мале число π -електронів; б – велике число π -електронів в молекулі

А остання, у свою чергу, залежить від енергії міжмолекулярної взаємодії: чим енергія більше, тим легше здійснюється перенос електрона, тим вужча заборонена зона. Енергія міжмолекулярної взаємодії тим більше, чим щільніше упакування полімеру в кристалі, тобто вона залежить від типу надмолекулярних структур. Оскільки полімери не кристалізуються на 100%, ширина забороненої зони залежить від ступеня кристалічності.

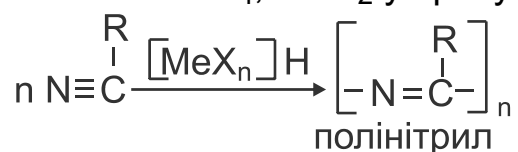
Для звуження ширини забороненої зони намагаються одержувати комплексні органічні сполуки (комплекси з переносом заряду). У них відбувається взаємодія багатой електронами π -сполученої системи полімеру або конденсованої органічної речовини, тобто донора електронів, з акцепторами – іонами металів та інших сполук, які здійснюють зв'язок між полімерними ланцюгами. Кристал такого комплексу побудований так, що шари полімерних ланцюгів чергуються із шарами іонів металів або інших акцепторів електронів. Утвориться одна величезна макромолекула, у якій перенос електрона від одного полімерного ланцюга до іншого уже є внутрішньомолекулярним, а не міжмолекулярним переходом, що різко збільшує електропровідність полімеру (до $10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Другий метод синтезу – одержання макромолекул із системою сполучених зв'язків двома шляхами: полімеризацією або поліконденсацією. У цьому випадку утворюються полімери з невисокою молекулярною масою.

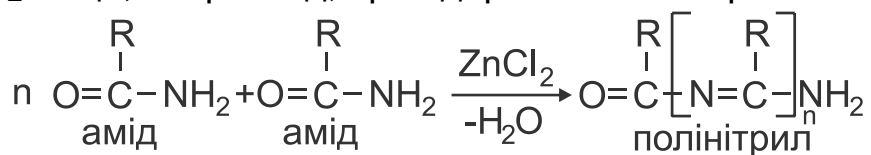
1. **Полімеризацію** мономерів із кратними зв'язками проводять у присутності стереоспецифічних каталізаторів – металорганічних сполук за іонним механізмом або радіаційним шляхом з одержанням стереорегулярних полімерів (цис- або транс-ізомерів). Наприклад, при полімеризації ацетилену у присутності каталізаторів Циглера–Натта $(C_2H_5)_3Al \cdot Ti(OC_4H_9)_4$ одержують транс-полівінілен (поліацетилен), а за радіаційної полімеризації в рідкій фазі – цис-ізомер:



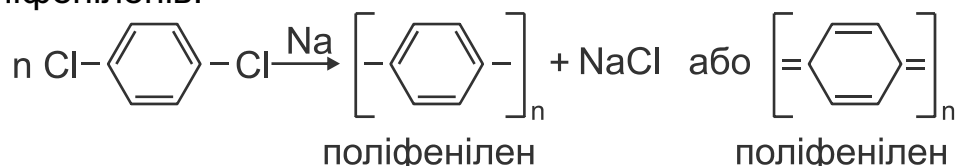
Гетероланцюгові полімери, наприклад полінітрили, також одержують іонною полімеризацією твердих комплексів нітрилів $R-C\equiv N$ з галогенідами лужних металів $TiCl_4$, $BeCl_2$ у присутності кислот HX :



2. **Поліконденсацію** мономерів з активними групами проводять у присутності каталізаторів – сильних водовід'ємних засобів – $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $SnCl_2$ тощо, наприклад, при одержанні полінітрилів з амідів:



або поліфеніленів:

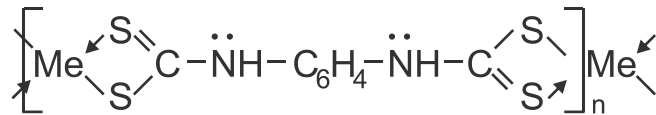


Як видно з наведених прикладів, ті самі полісполучені полімери можна одержати декількома способами. Однак напівпровідникові властивості їх залежать від способу одержання, оскільки характер домішок (каталізаторів, від яких важко позбутися при очищенні полімерів) і будова ланцюгів (лінійна, розгалужена або просторова) залежать від

методу одержання полімеру.

Крім лінійних полімерів із системою сполучених зв'язків напів-провідникові властивості мають й інші полімери:

1) **поліхелатні (комплексні) полімери**, у ланцюзі яких є атоми двовалентних металів, пов'язаних з органічною молекулою одночасно ковалентним полярним і донорно-акцепторним зв'язками, наприклад:



2) **металонаповнені полімери** – композиції полімерів із провідним наповнювачем – порошками Al, Fe або сажею. Полімерами можуть бути: поліетилен, поліпропілен, епоксидні смоли, гуми та ін. Кожна провідна частинка має бути покрита максимально тонким шаром полімеру. Одержують такі матеріали введенням наповнювача або в мономер перед його полімеризацією, або в готовий полімер, а також шляхом оброблення металовмісних полімерів.

Електропровідні пластики на основі композиційних матеріалів використовуються в пристроях для зняття електростатичної електрики, як електричні нагрівачі в кожусі з електропідігріванням, еластичні електроди в радіотехніці, фізіотерапії. За допомогою таких пластиків можна здійснювати «холодне» паяння, нанесення гнучких екранів, негативних схем тощо.

3.7. Розчини й розчинність полімерів

Полімери можуть утворювати **суспензії, колоїдні й істинні розчини**. Суспензії полімерів у воді утворюються при одержанні їх суспензійним методом, колоїдні (латексні) – при одержанні емульсійним методом.

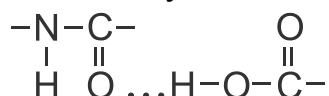
Істинні розчини полімерів утворюються самочинно при зіткненні їх з розчинником і є термодинамічно стійкими й рівноважними. До них застосовні закони Рауля и Вант-Гоффа. Вони мають і деякі особливості, пов'язані з більшими розмірами, ланцюговою будовою й конфігурацією молекул.

Першою особливістю є те, що розчиненню полімеру передують набрякання його в розчиннику, тобто процес розчинення проходить у дві стадії: **набрякання і розчинення**. Набрякання – це збільшення об'єму (маси) полімеру в результаті поглинання полімером низькомолекулярної рідини або її пари. Воно являє собою явище осмосу – спрямований рух молекул розчинника в полімер (напівпроникну перегородку). У результаті набрякання змінюється надмолекулярна структура полімеру, ланцюги розсовуються, зменшується їх міжмолекулярна взаємодія, підвищуються

еластичні властивості. На цьому основана дія пластифікаторів. Потім відбувається рух макромолекул у розчинник – друга стадія розчинення. У полімерів може спостерігатися обмежене й необмежене набрякання. При обмеженому набряканні (у «поганих» розчинниках) розчинник проникає тільки усередину пачки (міжпачкове набрякання). При необмеженому набряканні (у «гарному» розчиннику) розчинник проникає між макромолекулами, і набрякання закінчується розчиненням.

Розчинність полімеру залежить від величини зміни ΔG при утворенні розчину, тобто від теплового ефекту розчинення ΔH та гнучкості ланцюга ΔS , і визначається такими факторами:

1) **природою полімеру й розчинника** – максимальне розчинення відбувається, якщо полімер і розчинник мають близьку будову; полярність; групи, здатні утворювати водневі зв'язки, тобто за принципом «подібне розчиняється в подібному». Наприклад, полістирол добре розчиняється в ароматичних розчинниках (толуолі, бензолі), поліметилметакрилат – у полярних розчинниках (дихлоретані, діоксані), але обидва не розчинні у воді (у молекулі H_2O немає органічного замісника). Поліаміди розчиняються в кислотах. Тут, крім наявності близьких за полярністю груп $-CONH-$ та $-COOH-$, з'являється можливість утворення водневого зв'язку між ними:



2) **гнучкістю ланцюга полімеру** – чим більше гнучкість, тим вище розчинність, тому що чим легше перемішуються сегменти, тим більше невпорядкованість системи (тим більше величина ΔS);

3) **величиною молекулярної маси** – чим більше молекулярна маса, тим нижче розчинність у тому самому розчиннику;

4) **кристалічною структурою** – чим вище ступінь кристалічності, тим гірше розчинність; кристалічні полімери гірше розчиняються, ніж аморфні;

5) **наявністю поперечних зв'язків** – розчиняються тільки лінійні або розгалужені полімери, але не зшиті. Зшиті полімери набухають і тим краще, чим менше частота зшиття;

6) **температурою** – розчинність кристалічних і більшості аморфних полімерів зростає з температурою (підвищується кінетичний рух сегментів). У деяких випадках, коли можливе утворення водневих зв'язків між полімером і розчинником, розчинність може зменшуватися зі зростанням температури (рвуться H -зв'язки). Для з'ясування розчинності полімеру в певних розчинниках необхідно вивчати фазові діаграми їхнього змішування (розчинення).

Другою особливістю розчинів полімерів є їх висока в'язкість.

В'язкість навіть розведених розчинів полімерів (приблизно 5 г/л) дуже висока, в 10–20 разів вище в'язкості розчинника. В'язкість концентрованих розчинів з об'ємною часткою полімеру вище 0,3 близька до в'язкості чистого полімеру ($\sim 10^{11} - 10^{14}$ пуаз). За фізико-механічними властивостями і структурою концентровані розчини близькі до чистих полімерів (до них відносяться й пластифіковані системи). У них є певні типи надмолекулярних структур. І чим гірше розчинник, тим краще впорядкованість розчину. В'язкість концентрованих розчинів у “поганих” розчинниках з часом зростає. Причиною цього є структурування розчину – драглеутворення, яке полягає в утворенні просторової сітки в результаті зшивання полімерних ланцюгів за рахунок утворення міжмолекулярних або водневих зв'язків між полярними групами молекул полімеру. В'язкість, обумовлена структуроутворенням, називається структурною, вона тим вище, чим гірше розчинник. Структурна в'язкість залежить від попереднього механічного діяння. Наприклад, в'язкість розчину желатину у воді різко зменшується після перемішування, тому що при цьому порушуються міжмолекулярні зв'язки між ланцюгами, які були причиною утворення сітки, а отже, і високої в'язкості.

4. ЗАГАЛЬНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ СТВЕРДІННЯ ОЛІГОМЕРІВ

Ствердіння – процес, за якого рідкі (а також у вигляді розплавів або розчинів) реакційноздатні олігомери необоротно перетворюються на тверді нерозчинні й неплавкі тривимірні полімери, не здатні до пластичної деформації.

Ствердіння відбувається в результаті взаємодії реакційноздатних груп олігомеру між собою (термореактивність).

Для термопластичних полімерів необхідні спеціальні домішки – стверджувач, здатний взаємодіяти з активними групами олігомеру. Ствердіння відбувається під дією тепла, ультрафіолетового випромінювання, каталізаторів, високої енергії.

Ствердіння може відбуватися за механізмом поліконденсації (фенолформальдегідні смоли) з виділенням низькомолекулярних продуктів і без виділення (ствердіння епоксидних смол первинними амінами) або за механізмом гомо- і сополімеризації.

У процесі ствердіння можна виділити дві стадії:

1) початкова – до моменту виникнення тривимірної сітки, коли продукт перетворюється в єдину велику тривимірну молекулу. Цей момент супроводжується раптовим поділом реакційної суміші на дві частини: нерозчинний гель (тривимірна молекула) і розчинний золь, що може бути відокремлений від гелю екстракцією. Це відбувається за температури гелеутворення, значення глибини полімеризації p у

цей момент дорівнює **критичному ступеню** завершеності реакції ($\rho_{кр}$). Час, протягом якого термореакційні полімери зберігають здатність до перероблення у в'язкотекучому стані після введення в них ствердників, каталізаторів та ін., називається **життєздатністю полімеру**.

2) кінцева – після температури гелеутворення до граничних стадій ствердіння.

Якщо ствердіння відбувається за механізмом полімеризації, то на початковій стадії спостерігається досить тривалий індукційний період, протягом якого в'язкість істотно не змінюється. У період росту ланцюга матеріал перетворюється в тривимірний полімер практично миттєво. Самоприскорення полімеризації після температури гелеутворення називається **гель-ефектом**. Потім процес припиняється. Гель-ефект пов'язаний з різким підвищенням в'язкості середовища, зменшенням рухливості макрорадикалів і переходом їх в іншу фазу. Константа швидкості реакції обриву ланцюга з підвищенням глибини полімеризації різко зменшується, а константа росту ланцюга зростає. Малі молекули мономеру зможуть дифундувати до макрорадикала й продовжувати ланцюг. Імовірність зустрічі макрорадикалів, що забезпечує обрив ланцюга через велику в'язкість, скорочується. Тому в процесі гелеутворення відбувається самоприскорення реакції й різке зростання молекулярної маси сітчастого полімеру.

Процеси стуктурування: з ростом складного макрорадикала полімер відділяється від рідкої фази у вигляді твердих частинок, що містять захоплені радикали. У твердій фазі в міру подовження ланцюга виникають надмолекулярні структури (частіш глобулярні). Тому зустріч двох активних центрів, які призвели б до обриву ланцюга, утруднюється (вони усередині глобули).

Величина самоприскорення й глибина реакції, за якої починається гель-ефект, залежить від природи мономеру, кількості ініціатора (чим його більше, тим пізніше настає гель-ефект), температури, наявності інертних розчинників, що знижують в'язкість. Збільшення концентрації ініціатора призводить до зниження молярної маси полімеру.

Після гелеутворення вся маса перетворюється на гель і швидкість полімеризації різко зменшується. Реакція припиняється (її можна продовжити шляхом додавання інертного розчинника).

Прикладом ствердіння за реакцією полімеризації є ствердіння поліефіракрилатів.

Ствердіння за реакцією поліконденсації проходить з поступовим наростанням в'язкості до температури гелеутворення. Ствердіння може бути перерване на будь-якій глибині. Розрізняють три стадії процесу:

1) $\rho \ll \rho_{кр}$ – переважають лінійні макромолекули, полімер плавкий

і розчинний;

2) $\rho = \rho_{кр}$ – починається утворення сітки, полімер нерозчинний, але м'який і еластичний;

3) $\rho > \rho_{кр}$ – полімер неплавкий і нерозчинний.

Після досягнення температури гелеутворення в'язка реакційна маса перетворюється спочатку на еластичний матеріал, а потім на твердий, нерозчинний продукт.

Значна частина функціональних груп, занадто віддалених одна від одної й позбавлених можливості переміщуватися через свій зв'язок із сіткою, залишається без зміни. Тому частка використання функціональних груп за тривимірного ствердіння значно менше, ніж за лінійного.

На практиці для зв'язування вільних груп у реакційну суміш додають деяку кількість монофункціонального мономеру, молекули якого вільно дифундують через макромолекулярну сітку до ізольованих груп і реагують з ними (модифікатори олігомерів).

Значну роль відіграє структуроутворення, тобто певна орієнтація ланцюгів полімерів один відносно одного.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров: пер с англ. / Д.В. Ван Кревелен. – М., 1976. – 312 с.

Григорьев А.П. Лабораторный практикум по технологии поликонденсационных пластических масс / А.П. Григорьев, О.Я. Федотова. – М.: Высш. шк., 1971. – 294 с.

Композиционные материалы: в 6 т. / под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. – М.: Мир, 1978. – Т.6: Поверхности раздела в полимерных композитах. – 294 с.

Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров / Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304 с.

Николаев А.Ф. Технология пластических масс / А.Ф. Николаев. – Л.: Химия, 1977. – 368 с.

Оудиан Дж. Основы химии полимеров: пер. с англ. / Дж. Оудиан; под ред. В.В. Коршака. – М.: Мир, 1974. – 614 с.

Пластики конструкционного назначения (реактопласты) / под ред. Е. Б. Тростянской. – М.: Химия, 1974. – 304 с.

Практикум по химии и физике полимеров / Е. В. Кузнецова, С.М. Дивгун, Л.А. Бударина и др. – М.: Химия, 1977. – 256 с.

Справочник по композиционным материалам: в 2 кн.; пер. с англ. / под ред. Дж. Любина. – М.: 1986. – Кн. 1, 2.

Стрепихеев А. А. Основы химии высокомолекулярных соединений / А.А. Стрепихеев, В.А. Деревицкая, Г. Л. Слонимский. – М.: Химия, 1976. – 517 с.

Тагер А. А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – 3-е изд. – М.: Химия, 1978. – 540 с.

Чернин И.З. Эпоксидные полимеры и композиции / И.З. Чернин, Ф.М. Смехов, Ю.В. Жердев. – М.: Химия, 1982. – 232 с.

Шепелева А.И. Взаимосвязь структуры и свойств полимеров / А.И. Шепелева. – Х.: Харьк. авиац. ин-т, 1980. – 69 с.

Шур А.М. Высокомолекулярные соединения / А.М. Шур. – 3-е изд. – М.: Высш. шк., 1981. – 655 с.

Энциклопедия полимеров: в 3 т. – М.: Сов. энциклопедия, 1972. – Т.1; 1974. – Т.2; 1977. – Т.3.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
1. ХІМІЧНА БУДОВА ПОЛІМЕРІВ.....	4
1.1. Класифікація полімерів.....	5
2. МЕТОДИ СИНТЕЗУ ПОЛІМЕРІВ.....	7
2.1. Полімеризація.....	7
2.2. Вільнорадикальна полімеризація.....	8
2.3. Іонна полімеризація.....	11
2.4. Східчаста (міграційна) полімеризація	14
2.5. Кінетика полімеризації.....	14
2.6. Реакції поліконденсації.....	15
2.7. Одержання фенолоформальдегідних смол.....	17
2.8. Одержання епоксидних смол.....	19
2.9. Кінетика поліконденсації.....	20
3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ.....	22
3.1. Поняття про гнучкість макромолекул.....	22
3.2. Аморфні й кристалічні полімери.....	23
3.3. Надмолекулярні структури.....	24
3.4. Фізичні стани аморфних полімерів. Термомеханічні криві... ..	25
3.5. Деструкція і старіння полімерів.....	30
3.6. Електричні властивості полімерів.....	34
3.7. Розчини й розчинність полімерів.....	40
4. ЗАГАЛЬНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ СТВЕРДІННЯ ОЛІГОМЕРІВ.....	42
БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК.....	45

Захарченко Микола Іванович
Середенко Вікторія Валентинівна
Тараненко Ігор Михайлович

ХІМІЯ ПОЛІМЕРІВ

Редактор Н.М. Сікульська

Зв. план, 2008

Підписано до друку 03.06.2008

Формат 60x84 $\frac{1}{16}$. Папір офс. №2. Офс. друк

Ум. друк. арк. 2,6. Обл.-вид. арк. 2,94. Наклад 60 прим.

Замовлення 257. Ціна вільна

Національний аерокосмічний університет ім. М.Є. Жуковського

«Харківський авіаційний інститут»

61070, Харків-70, вул. Чкалова, 17

Видавничий центр «ХАІ»

<http://www.khai.edu>

61070, Харків-70, вул. Чкалова, 17

izdat@khai.edu