



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Прогресс в медицине, фармацевтике, пищевой промышленности, химической технологии и биотехнологии, нанотехнологии, энергетике, сельском хозяйстве, стройиндустрии, машиностроении, авиакосмической технике, робототехнике и в быту обусловлен созданием новых полимерных материалов. Полимерные материалы — пластмассы, резины и каучуки в форме волокон, пленок, покрытий, мембран, сложных конструкций, гелей, а также наночастиц, нанокapsул и нанокomпозитов — завоевали практически все сферы жизни и промышленного производства. Они составляют основу одежды, жилья, лекарственных и косметических препаратов, искусственных органов, деталей ракет, самолетов, морских судов, автомобилей, электромобилей, компьютеров, мобильных телефонов, роботов, солнечных батарей. Большинство химиков, а также технологов и инженерно-технических работников имеют прямое отношение к полимерам. Химики-исследователи моделируют структуру полимеров и сополимеров, обеспечивающую определенные свойства, а также предлагают механизмы и способы синтеза новых высокомолекулярных соединений. Технологи разрабатывают материалы на основе новых высокомолекулярных соединений — новые полимерные материалы. Инженеры-конструкторы создают на основе полимерных материалов специальные технические и текстильные конструкции, а химики-фармацевты — лекарственные препараты. Таким образом, учебная дисциплина «Современные полимерные материалы» является необходимой в системе химического образования при подготовке квалифицированных специалистов по группе специальностей «Химические науки». Учебное пособие «Современные полимерные материалы» предназначено для студентов учреждений высшего образования по химическим и химико-технологическим специальностям и соответствует действующим учебным программам по дисциплинам «Современные полимерные материалы» и «Полимерные материалы медицинского назначения».

Полимеры — разновидность высокомолекулярных соединений. Часто термин «полимеры» употребляют как упрощенное название высокомолекулярных соединений. Соответственно дисциплина «Современные полимерные материалы» непосредственно связана с дисциплиной «Высокомолекулярные соединения».

Учебное пособие содержит три раздела.

Первый раздел посвящен классическим полимерным материалам: каучукам и резинам, пластмассам. В начальной главе этого раздела приведены основные понятия химии и физики высокомолекулярных соединений, необходимая терминология, а также классификация разнообразных полимерных материалов и кратко описаны их уникальные свойства. Далее освещаются вопросы, связанные

с историей, принципиальными способами получения, структурой, свойствами и применением традиционных полимерных материалов.

Второй раздел посвящен модификации полимерных материалов, поскольку для придания определенных эксплуатационных характеристик объемным изделиям, волокнам, пленкам требуются дополнительные стадии обработки.

Третий раздел включает информацию о материалах, разработанных в последние десятилетия и занявших ведущее место в различных сферах промышленности и жизнедеятельности. Систематизированы знания о материалах с электронной проводимостью, высокопрочных и легких композитах, о так называемых «умных» полимерах, способных к выполнению запрограммированных функций, а также о полимерных наноматериалах.

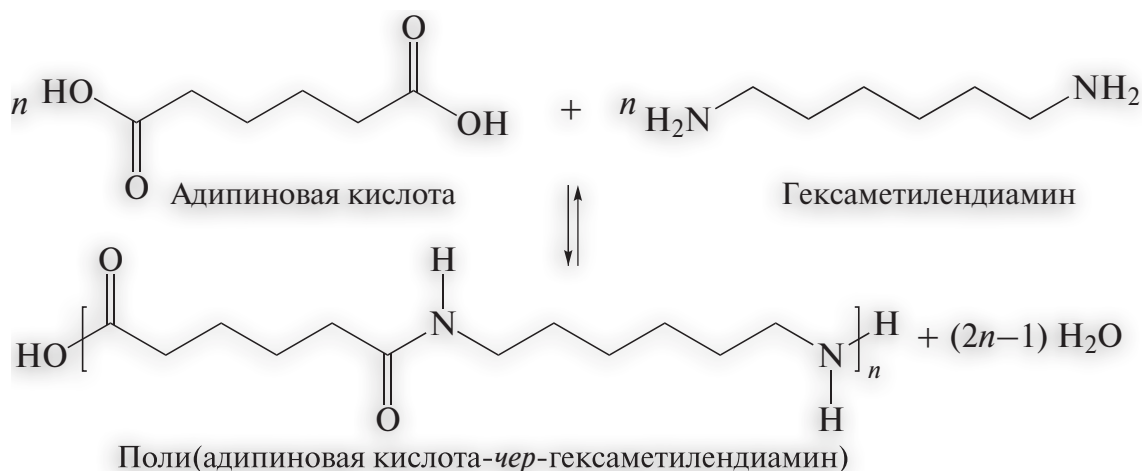
Структура изложения унифицирована и нацелена на формирование устойчивого понимания причинно-следственных связей: синтез — молекулярное и надмолекулярное строение — свойства — применение материала.

Актуальность и практическая значимость излагаемой информации подчеркнута примерами, созданными посредством анализа современных патентов. Запатентованные оригинальные решения основаны на известных принципах и реакциях и поэтому привлечены к изложению учебного материала как примеры использования основополагающих знаний в современных технологиях. Выявленные научные закономерности, обеспечившие ключ к решению определенной задачи, позволяют оценить востребованность учебной дисциплины, ощутить живую связь фундаментальных знаний и современных разработок. Описания научно-технических решений иллюстрированы авторскими рисунками.

Книга конкретизирована химическими формулами полимеров и сополимеров, математическими формулами, уравнениями реакций, определениями ключевых терминов, фотографиями надмолекулярных образований и полимерных материалов.

Выражаю признательность академику НАН Беларуси А. В. Бильдюкевичу за ценные советы по оформлению информации о мембранах и предоставленные электронные микрофотографии мембран. Благодарю за рекомендации доцента кафедры органической химии Белорусского государственного университета В. И. Тыворского. С признательностью отмечаю неоценимый вклад высококвалифицированного специалиста в области информационных технологий Е. В. Макаренко в подготовку данного издания: программирование; набор и форматирование математических формул и химических структур, а также художественное оформление книги.

*Автор*



## Раздел I. КЛАССИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ



Глава 1. Классификация и уникальные свойства полимерных материалов



Глава 2. Каучуки



Глава 3. Резины



Глава 4. Пластики



Глава 5. Волокнистые материалы



Глава 6. Пленочные материалы

## **Глава 1. КЛАССИФИКАЦИЯ И УНИКАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Материалы, используемые человеком, — металлические, керамические, полимерные — играют большую, часто решающую, роль в прогрессе цивилизации.

**Материал** — сырье для изготовления изделий.

Во всех областях техники, медицины и в быту чрезвычайно востребованы полимерные материалы.

**Полимерный материал** — материал на основе высокомолекулярных соединений.

**Высокомолекулярное соединение** — соединение, состоящее из молекул цепного строения, называемых макромолекулами.

**Макромолекула** — молекула с *высокой* относительной молекулярной массой, структура которой включает многократно повторяющиеся звенья.

**Полимер (гомополимер)** — высокомолекулярное соединение, цепи которого состоят из одинаковых повторяющихся звеньев, называемых мономерными.

**Сополимер (гетерополимер)** — высокомолекулярное соединение, цепи которого состоят из разных повторяющихся звеньев, называемых сомономерными.

**Степень полимеризации** — число мономерных звеньев в макромолекуле.

Значения степени полимеризации охватывают широкий диапазон: от ста единиц до десятков миллиардов. Например, число мономерных звеньев в самых длинных макромолекулах — цепях дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) — достигает  $1 \div 10$  млрд.

Цепное строение, гибкость макромолекул и высокие значения энергии межцепного взаимодействия определяют способность полимеров и сополимеров к образованию уникальных материалов.

***Уникальные полимерные материалы:***

- каучуки;
- резины;
- пластмассы (или пластомеры, пластики);
- волокна;
- пленки;
- мембраны;
- тонкослойные покрытия;

- клеи;
- лаки...

Разнообразие полимерных материалов диктует необходимость их классификации.

## 1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Критерии классификации полимерных материалов:

- физическая форма;
- деформационные свойства;
- размеры;
- назначение.

*По физической форме* различают:

- 1) объемные материалы;
- 2) плоскостные материалы;
- 3) волокнистые материалы.

*По деформационным свойствам* материалов различают:

- 1) эластомеры;
- 2) пластомеры.

*По размерам* различают:

- 1) материалы;
- 2) микроматериалы;
- 3) наноматериалы.

Микродиапазон (греч. μικρός — маленький) включает размеры порядка  $10^{-6} \div 10^{-4}$  м, нанодиапазон (греч. νάνος — «карлик») —  $10^{-9} \div 10^{-7}$  м.

*По назначению* различают:

- 1) технические материалы;
- 2) текстильные материалы;
- 3) материалы медицинского назначения.

**Объемные материалы** — материалы, имеющие сопоставимые размеры во всех трех направлениях (условно трехмерные материалы).

Объемные материалы, как правило, характеризуются однородностью свойств во всех направлениях, т.е. изотропией (греч. ίσός — одинаковый, στρωφή — свойство), и сравнительно малыми значениями удельной поверхности [1].

**Изотропия** — равноценность физических свойств тела во всех направлениях внутри этого тела.

**Плоскостные материалы** — материалы, имеющие длину и ширину, несопоставимо большие, чем третий размер (условно двумерные материалы).

К плоскостным материалам относят покрытия, пленки и листы. Форма плоскостных материалов обуславливает их высокую способность к деформациям и сравнительно высокие значения удельной поверхности [1]. Пленочные материалы могут обладать анизотропией (греч. άνισος — неравный, στρωφή — свойство).

**Анизотропия** — неравноценность физических свойств тела в продольном и поперечном направлениях внутри этого тела.

Анизотропия высокомолекулярных соединений обусловлена неравноценностью энергий ковалентных связей вдоль основной полимерной цепи и связей между цепями.

*Анизотропия — отличительная черта полимерных материалов.*

Анизотропия пленочных материалов может возникать непосредственно в процессе их формования, а также в процессе их структурной модификации.

**Волокнистые материалы** — материалы, имеющие длину, несопоставимо большую по сравнению с размерами в двух других направлениях (условно одномерные материалы).

*Волокна отличаются ярко выраженной анизотропией* и высокими значениями удельной поверхности. Анизотропия волокнистых материалов частично возникает непосредственно в процессе их формования, частично — в результате их структурной модификации [1].

Цепное строение и гибкость макромолекул обуславливают уникальные свойства полимеров и сополимеров. К уникальным механическим свойствам, присущим только полимерным материалам, относятся эластичность и вынужденная эластичность. Полимерные материалы выгодно сочетают эластичность и прочность.

## 1.2. УНИКАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

### Эластичность

**Эластичность** — способность тела к большим обратимым деформациям под действием умеренных напряжений.

Напряжение определяется формулой

$$\sigma = \frac{f}{s}, \quad (1.1)$$

где  $f$  — приложенная сила;

$s$  — площадь поперечного сечения образца.

Эластичность полимерных материалов объясняется *гибкостью* полимерных молекул, их способностью к согласованным конформационным переходам.

*Гибкость* — уникальное свойство линейных цепей, обусловленное высокими значениями их степени асимметрии.

**Линейная цепь** — цепь без точек ветвления между концевыми звеньями.

**Точка ветвления** — точка в цепи, к которой присоединена ветвь.

Степень асимметрии рассчитывают как отношение контурной длины цепи ( $L$ ) к ее поперечному размеру ( $d$ ). Например, *длина цепи* ДНК может достигать 34,7 м при поперечном размере цепи  $2 \times 10^{-9}$  м. Степень асимметрии такой цепи достигает десятка миллиардов:  $L/d = 17,35 \times 10^9$ .

Гибкость цепи проявляется в результате вращения отдельных структурных элементов, в частности мономерных звеньев, относительно друг друга. Различают термодинамическую и кинетическую гибкость цепи.

**Термодинамическая гибкость цепи** — способность цепи к конформационным переходам под влиянием внутреннего теплового движения.

Термодинамическая гибкость зависит от разности энергий конформационных изомеров. Мерой термодинамической гибкости цепи может служить длина термодинамического сегмента, т.е. сегмента Куна.

**Термодинамический сегмент** — статистический участок цепи из нескольких мономерных звеньев, положение которого в пространстве не зависит от соседних фрагментов цепи.

Средняя длина сегмента Куна, обозначаемая как  $\langle A \rangle$ , — наиболее общий критерий термодинамической гибкости макромолекулы.

Классификация высокомолекулярных соединений по длине сегмента Куна:

- 1) жесткоцепные:  $A > 100 \text{ \AA}$ ;
- 2) гибкоцепные:  $A < 100 \text{ \AA}$ ;
- 3) полужесткоцепные:  $A = 100 \text{ \AA}$ .

**Кинетическая гибкость цепи** — скорость конформационных переходов цепи под действием внешнего поля.

Кинетическая гибкость зависит от высоты барьера вращения. Мерой кинетической гибкости цепи служит средняя молекулярная масса кинетического сегмента, обозначаемая как  $\langle M_{\text{КС}} \rangle$ .

**Кинетический сегмент** — фрагмент цепи, который отзывается на внешнее воздействие как единое целое.

Высокомолекулярные соединения, характеризующиеся значением  $\langle M_{\text{КС}} \rangle$  порядка  $10^3$  и ниже, условно относят к кинетически гибкоцепным. Эксплуатируются как эластомеры.

Высокомолекулярные соединения, характеризующиеся значением  $\langle M_{\text{КС}} \rangle$  порядка  $10^4$  и выше, условно относят к кинетически жесткоцепным. Эксплуатируются как пластимеры.

Другая (косвенная) мера кинетической гибкости — температура стеклования полимера, обозначаемая как  $T_c$ . Высокомолекулярные соединения с  $T_c$  ниже комнатной условно относят к кинетически гибкоцепным, а с  $T_c$  выше комнатной — к кинетически жесткоцепным.

Термодинамическая и кинетическая гибкость полимерных цепей определяется их конфигурацией.

Вместе с тем *свойства полимерных материалов* зависят не столько от молекулярной структуры, сколько от *надмолекулярной структуры и релаксационного состояния* высокомолекулярных соединений.

Эластичность проявляют аморфные высокомолекулярные соединения в высокоэластическом состоянии.

**Надмолекулярная структура высокомолекулярного соединения** — пространственная организация множества макромолекул.



Надмолекулярная организация полимерного тела характеризуется его фазовой и морфологической структурой. *Фазовая структура* определяется способом упаковки структурных элементов (структонов): мономерных звеньев, цепей. Совокупность цепей дает надмолекулярные образования (морфозы). *Морфологическая* (греч. μορφή — форма, λόγος — слово / речь) *структура* определяется формой, размером и взаимным расположением надмолекулярных образований.

**Морфология** — совокупность форм.

Морфологическая структура аморфного *гибкоцепного* полимера чаще всего представляет собой совокупность перекрывающихся статистических клубков. На рис. 1.1 приведена модель надмолекулярной организации аморфных гибкоцепных высокомолекулярных соединений, названная моделью Флори — Бики.

Между длинными макромолекулами возникают переплетения и зацепления. Взаимопроникающие клубки образуют пространственную сетку зацеплений. В сетке выявлены области ближнего порядка — зоны с параллельной, плотной укладкой сегментов. Размеры областей ближнего порядка колеблются в пределах от 2 до 15 нм для разных высокомолекулярных соединений. *Зацепления и области ближнего порядка служат узлами сетки*. Межцепные связи, объединяющие сегменты в узлах сетки, под влиянием теплового движения перестраиваются, т.е. флуктуируют. На этом основании такую структуру называют также флуктуационной сеткой.

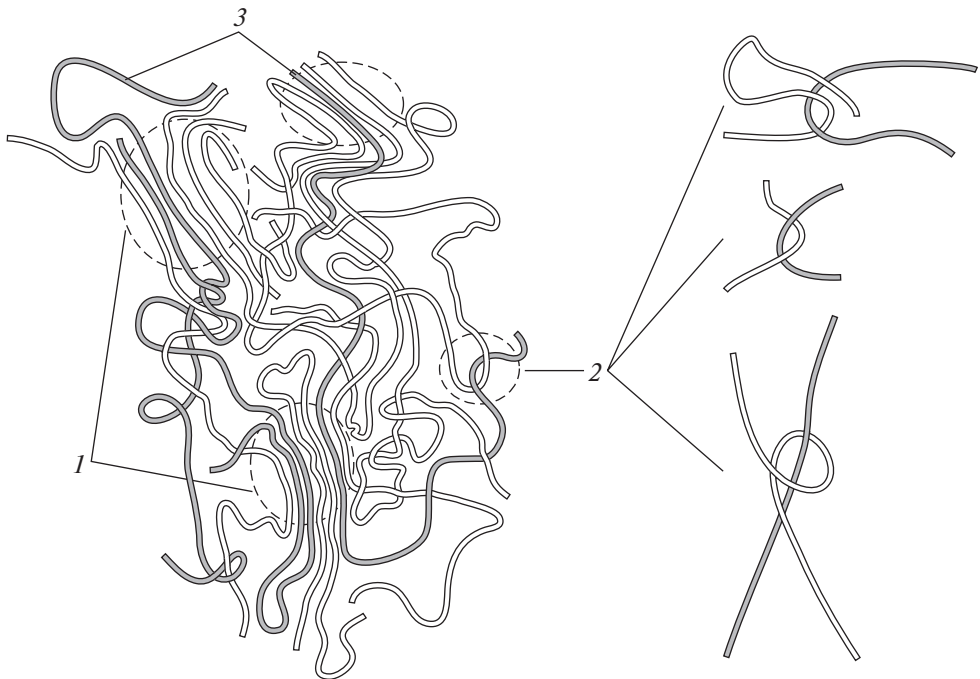


Рис. 1.1. Модель надмолекулярной организации аморфных гибкоцепных высокомолекулярных соединений:

1 — ассоциаты с параллельной укладкой сегментов; 2 — зацепления макромолекул; 3 — проходные цепи

*Принципиальное отличие надмолекулярной структуры полимерных тел* — это взаимосвязь зон разной степени порядка. Из рис. 1.1 видно, что одна и та же макромолекула участвует в построении нескольких областей ближнего порядка и многократно проходит через зоны беспорядка. Такие макромолекулы называют проходными цепями.

**Проходная цепь** — макромолекула, образующая несколько зон разной степени порядка.

Модель Флори – Бики позволяет объяснить эластичность высокомолекулярных соединений.

Аморфное высокомолекулярное соединение может существовать в трех основных релаксационных (лат. *relaxatio* — уменьшение напряжения) состояниях:

- стеклообразном;
- высокоэластическом;
- вязкотекучем.

*Высокоэластическое состояние* — специфическое состояние высокомолекулярных соединений.

**Релаксация** — переход системы из неравновесного в равновесное состояние.

Количественная характеристика релаксации — время релаксации ( $\tau$ ), необходимое для перестройки структурных элементов. Каждому структурному элементу — мономерным звеньям, боковым группам, сегментам, сшивкам, макромолекулам, надмолекулярным образованиям — соответствует свое время релаксации. Время релаксации любого структурного элемента определяется законом Аррениуса – Френкеля:

$$\tau = A \cdot \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (1.2)$$

где  $A$  — постоянная, зависящая от объема структурного элемента;

$U$  — энергия активации движения структурного элемента;

$k$  — постоянная Больцмана;

$T$  — температура.

*Релаксационное состояние определяется подвижностью структурных элементов.* Стеклообразное состояние характеризуется подвижностью малых структурных элементов: атомов и боковых групп. *Высокоэластическое состояние отличается подвижностью сегментов.* Вязкотекучее состояние характеризуется подвижностью крупных структурных элементов: макромолекул и надмолекулярных образований.

Переходы между состояниями, отличающимися подвижностью структурных элементов, — это переходы между равновесным и неравновесным состояниями. Соответственно такие переходы названы релаксационными переходами, а сами состояния — релаксационными состояниями.

Области релаксационных состояний ограничены температурами релаксационных переходов и температурой термодеструкции  $T_d$ .

Температуры релаксационных переходов высокомолекулярных соединений:

- температура стеклования  $T_c$ ;

- температура хрупкости  $T_x$ ;
- температура текучести  $T_T$ .

**Температура стеклования** — температура, ниже которой «выморожена» сегментальная подвижность при заданном напряжении.

Температура стеклования служит критерием деления полимерных материалов на пластомеры и эластомеры.

**Пластомер** — материал на основе высокомолекулярного соединения, температура стеклования которого лежит выше комнатной температуры.

**Эластомер** — материал на основе высокомолекулярного соединения, температура стеклования которого лежит ниже комнатной температуры.

Переходы из одного релаксационного состояния в другое имеют конкретные названия: стеклование, расстекловывание (или размягчение).

**Стеклование** — процесс перехода полимера из высокоэластического или вязкотекучего состояния в стеклообразное.

**Расстекловывание** — процесс перехода полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое или вязкотекучее.

Стеклование полимера означает, что его сегменты теряют подвижность, т.е. цепи теряют возможность изменять свои конформации, а значит, не проявляют гибкость. В результате полимер теряет эластичность, но только при *определенной температуре* и при *определенном напряжении*. Вместе с тем подвижность сегментов и эластичность стеклообразного тела могут проявиться при других, больших, значениях напряжения. Однако существует минимальная температура, ниже которой проявление сегментальной подвижности и эластичности тела в принципе невозможно, — это температура хрупкости.

**Температура хрупкости** — температура, ниже которой «выморожена» сегментальная подвижность при любых значениях напряжения.

При нагревании до  $T_c$  в полимерном теле происходят следующие изменения:

- увеличивается энергия теплового движения сегментов;
- сокращается время релаксации сегментов;
- увеличивается свободный объем.

При  $T > T_c$  энергия теплового движения сегментов ( $kT$ ) превышает энергию внутри- и межсегментального взаимодействия ( $U$ ). В результате пространственная сетка внутри- и межсегментальных связей (рис. 1.1) разрушается и сегменты приобретают подвижность. Свободный объем представляет собой объем микропустот в полимере. Увеличение свободного объема — следствие расширения полимерного тела в процессе его нагревания. Увеличение свободного объема и сокращение времени релаксации сегментов с подъемом температуры (формула (1.2)) также повышают подвижность сегментов. Итак, сегменты преодолевают потенциальный барьер вращения, и полимер, достигший *кооперативной сегментальной подвижности*, переходит в высокоэластическое состояние.

**Кооперативный эффект** — зависимость поведения сложной системы от взаимодействия составляющих ее элементов.

Кооперативное движение свободных сегментов обуславливает конформационные переходы макромолекул, т.е. проявление гибкости цепи.

*Ввиду проявления гибкости цепей полимерный материал легко деформируется.* Сравнительно простой тип деформации — деформация растяжения. Величина деформации растяжения ( $\epsilon$ ) рассчитывается как относительное удлинение образца по формуле

$$\epsilon = \frac{(l - l_0)}{l_0} \cdot 100\%, \quad (1.3)$$

где  $l$  — длина деформированного образца;

$l_0$  — длина исходного образца.

Равновесная деформация растяжения полимера в высокоэластическом состоянии характеризуется следующими отличительными признаками:

- чрезвычайно большими значениями  $\epsilon$  — до 1500%;
- обратимостью;
- низкой скоростью развития;
- независимостью значения  $\epsilon$  от температуры.

**Высокоэластическая деформация** — большая обратимая деформация, развивающаяся с низкой скоростью под действием умеренных напряжений.

*Высокоэластическая деформация не имеет аналогий в мире низкомолекулярных тел.*

Количественные характеристики деформационных свойств полимера в высокоэластическом состоянии:

- значение модуля упругости (модуля Юнга)  $E$ ;
- значение высокоэластической деформации растяжения  $\epsilon_{эл}$ .

Например, образец каучука можно обратимо растянуть в 16 раз по отношению к его первоначальной длине, т.е. на 1500%. Модуль упругости характеризует внутреннее сопротивление материала изменению формы, т.е. жесткость материала. Значения модуля упругости высокомолекулярных соединений в стеклообразном состоянии (пластомеров) на 3 ÷ 4 десятичных порядка превышают значения модуля упругости полимеров в высокоэластическом состоянии (эластомеров). Модули Юнга эластомеров близки к модулям газов. Близость модулей упругости газов и эластомеров указывает на *единую природу упругости эластомеров и газов*. Высокоэластическая деформация имеет энтропийную природу: работа внешних деформирующих сил расходуется на изменение энтропии системы.

Высокоэластическая деформация обусловлена согласованными конформационными переходами макромолекул. До растяжения структура полимерного тела из гибких цепей представляет собой, как правило, сетку перекрывающихся статистических клубков (рис. 1.2) и отвечает состоянию термодинамического равновесия. При одноосном растяжении тела внешнее механическое поле вызывает *направленные конформационные переходы*: цепи постепенно изменяют термодинамически *равновесные*, клубкообразные, конформации на вытянутые — *неравновесные* (рис. 1.2). При этом макромолекулы ориентируются вдоль силовых линий механического поля — в направлении растяжения.

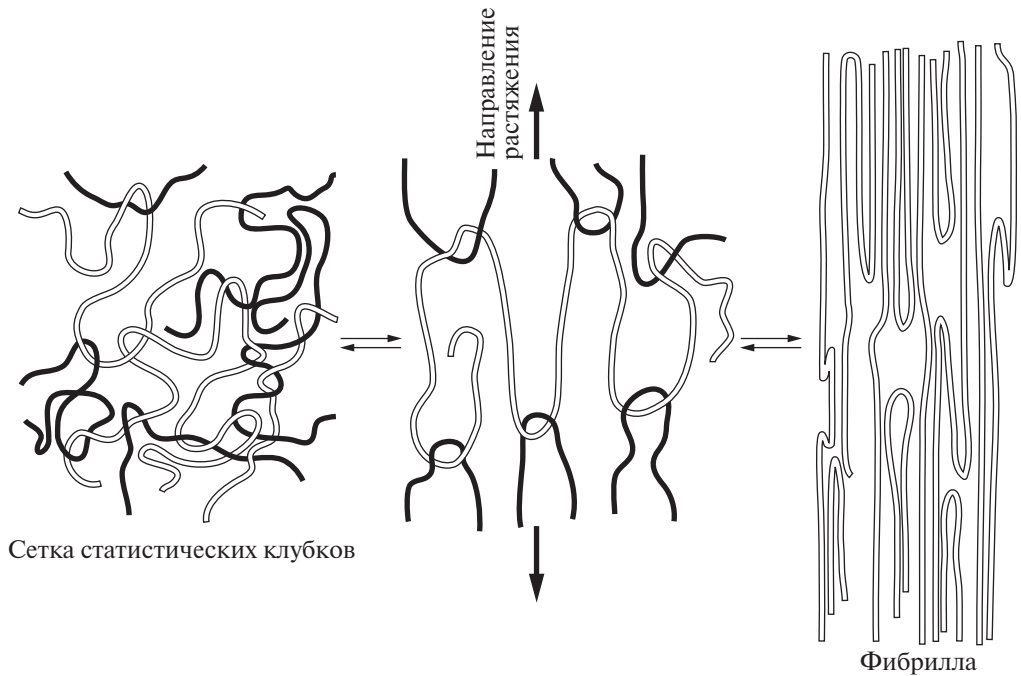


Рис. 1.2. Схема изменения структуры аморфного полимера в процессе высокоэластической деформации

В условиях высокоэластического состояния значительной свободой обладают лишь фрагменты макромолекул — сегменты, в то же время *перемещение макромолекул как самостоятельных кинетических единиц невозможно*. Макромолекула в целом неподвижна, хотя отдельные ее части движутся: цепь напоминает пойманную змею, которая способна извиваться, но лишена возможности уползти. Кооперативное перемещение сегментов обуславливает множество конформационных переходов цепи. *Интенсификация конформационных переходов способствует деформации полимерного тела под действием умеренной внешней механической силы.*

В результате кооперативного перемещения сегментов и направленных конформационных переходов множества цепей *изменяется морфологическая структура* полимера. Исходная неориентированная (изотропная) структура в виде сетки клубков постепенно преобразуется в ориентированную (анизотропную) структуру из совокупности вытянутых в едином направлении цепей — в фибриллы (рис. 1.2).

**Ориентированная структура** — структура, в которой оси сегментов, макромолекул и надмолекулярных образований преимущественно располагаются вдоль единой оси, называемой осью ориентации.

После снятия нагрузки полимер под влиянием внутреннего теплового движения постепенно переходит из неравновесного состояния в равновесное. В результате восстанавливается равновесная, клубкообразная, конформация гибких цепей

и, соответственно, исходная неориентированная морфологическая структура полимера в виде сетки клубков.

Для стереорегулярных полимеров высокоэластическая деформация может также инициировать фазовый переход — кристаллизацию.

Итак, на молекулярном уровне высокоэластическая деформация заключается в изменении конформации цепи от клубка до вытянутой под действием внешних сил и в возвращении к исходной конформации после снятия нагрузки. На уровне надмолекулярной структуры высокоэластическая деформация заключается в ориентации макромолекул под действием внешних сил с формированием фибрилл и в возвращении к исходной неориентированной организации после снятия нагрузки.

Ориентированное состояние, достигнутое в результате высокоэластической деформации, можно зафиксировать путем охлаждения полимера до температуры ниже  $T_c$ .

## Прочность

**Прочность** — напряжение при разрушении тела.

Цепное строение макромолекул предопределяет большое число межмолекулярных контактов и, следовательно, высокую энергию межмолекулярного взаимодействия. Высокая энергия межмолекулярного взаимодействия обуславливает высокую механическую прочность, твердость и термостабильность высокомолекулярных соединений. Соответственно полимеры с большим содержанием низкомолекулярных фракций в целом характеризуются худшими механическими свойствами и меньшей термостабильностью.

Промышленное применение имеют те высокомолекулярные соединения, которые обладают сравнительно невысокой вязкостью расплава, что обеспечивает легкость их переработки в изделия, но в то же время высокой прочностью в твердом состоянии. В свою очередь, и вязкость расплава высокомолекулярного соединения, и прочность полимерного тела определяются его молекулярно-массовыми характеристиками. Эмпирически установлено, что высокомолекулярные соединения со средней степенью полимеризации в интервале от 200 до 2000 сочетают приемлемую для переработки вязкость расплава и удовлетворительную прочность [2].

Для полимеров в ориентированном состоянии характерна ярко выраженная анизотропия. Ориентацию используют, в частности, для увеличения разрывной прочности волокон и пленок в направлении оси ориентации. Причина очевидна: при растяжении материала вдоль оси ориентации деформации подвергаются не слабые, межмолекулярные, а сильные, ковалентные, связи, объединяющие мономерные звенья в полимерную цепь. Энергия ковалентных связей в цепях достигает значения примерно 300 кДж/моль. Энергия наиболее сильного межмолекулярного взаимодействия за счет водородных связей, как правило, не превышает 30 кДж/моль, а для неполярных цепей — 5 кДж/моль [1]. В результате работа, расходуемая на разрыв ковалентных связей вдоль цепи, в десятки и сотни раз больше работы разрыва межцепных связей. Соответственно надмолекулярная структура, организованная ориентированными фибриллами из вытянутых цепей,



предопределяет высокую механическую прочность полимерного материала вдоль оси ориентации.

### Вынужденная эластичность

Вынужденную эластичность проявляют аморфные высокомолекулярные соединения в стеклообразном состоянии, а также кристаллические высокомолекулярные соединения.

**Вынужденная эластичность** — способность тела к большим обратимым деформациям под действием больших напряжений.

Полимерные стеклообразные и кристаллические материалы обладают особыми деформационными свойствами, принципиально отличающими их от низкомолекулярных стекол и кристаллов. *Специфическое свойство стеклообразных и кристаллических полимеров — способность к большим деформациям под действием больших напряжений, т.е. к вынужденной эластичности.* Например, при одноосном растяжении пластики могут удлиняться в два раза и более, т.е. деформироваться на несколько сотен процентов, без разрушения.

Теоретическое обоснование явления вынужденной эластичности предложено А. П. Александровым и Ю. С. Лазуркиным: при действии сравнительно больших напряжений на стеклообразное или кристаллическое высокомолекулярное соединение его сегменты приобретают подвижность. Время релаксации сегмента, характеризующее скорость конформационных перегруппировок, определяется законом Аррениуса – Френкеля (1.2). Значения среднего времени релаксации сегментов в стеклообразном состоянии очень велики:  $10^5 \div 10^6$  с. Поэтому под влиянием относительно малых и умеренных напряжений стеклообразный полимер не может деформироваться по механизму высокой эластичности. Александровым и Лазуркиным показано, что время релаксации  $\tau$  зависит не только от температуры, но и от напряжения.

Зависимость времени релаксации сегмента от напряжения названа уравнением Александра:

$$\tau = A \cdot \exp\left(\frac{U_0 - a\sigma}{kT}\right), \quad (1.4)$$

где  $U_0$  — энергии активации конформационных переходов в ненапряженном полимере;

$a$  — постоянная, определяемая объемом сегмента и имеющая размерность объема;

$\sigma$  — напряжение.

При *малых* значениях внешнего механического напряжения  $a\sigma \ll U_0$  и время релаксации является функцией только температуры. В стеклообразном состоянии  $U_0 \gg kT$  и значение  $\tau$  велико. При больших значениях внешнего механического напряжения энергия активации конформационных переходов уменьшается и, как следствие, время релаксации сегментов сокращается. Сокращение времени ре-

лаксации сегментов повышает их подвижность. Итак, сегменты преодолевают потенциальный барьер вращения, и полимер достигает кооперативной сегментальной подвижности. Кооперативная сегментальная подвижность обуславливает множество конформационных переходов цепи. *Интенсификация конформационных переходов способствует деформации полимерного тела под действием большой внешней механической силы.*

Таким образом, развивающаяся в стеклообразных полимерах большая деформация является по своей природе *высокоэластической*, поскольку изменение формы образца обусловлено изменением конформаций цепей (от свернутых к вытянутым). Вместе с тем она является *вынужденной*, поскольку при температурах, меньших  $T_c$ , конформации изменяются только под вынуждающим действием больших механических напряжений.

**Вынужденноэластическая деформация** — большая обратимая деформация, развивающаяся с низкой скоростью под действием больших напряжений.

**Природа вынужденноэластической деформации.** Вынужденноэластическая деформация стеклообразных полимеров развивается только при значениях напряжения, превышающих предел вынужденной эластичности  $\sigma_{эл}$ , а для кристаллических — превышающих напряжение рекристаллизации  $\sigma_p$ .

**Предел вынужденной эластичности** — напряжение, при котором развивается вынужденноэластическая деформация стеклообразного высокомолекулярного соединения.

**Напряжение рекристаллизации** — напряжение, при котором развивается вынужденноэластическая деформация кристаллического высокомолекулярного соединения.

Вынужденноэластическая деформация подобно высокоэластической деформации имеет энтропийную природу. При одноосном растяжении гибкоцепного полимера в условиях вынужденноэластической деформации изменяется конформация цепей, чаще от клубкообразной к вытянутой. При этом сегменты цепей ориентируются в направлении силовых линий внешнего механического поля, т.е. в направлении растяжения (рис. 1.3). В результате кооперативного перемещения сегментов и направленных конформационных переходов множества цепей изменяется морфологическая структура полимерного тела. Исходная неориентированная структура в виде сетки клубков постепенно преобразуется в ориентированную структуру из совокупности вытянутых в едином направлении цепей — в фибриллярную (рис. 1.3).

Следовательно, в результате вынужденноэластической деформации, как и в результате высокоэластической деформации, происходит перестройка морфологической структуры полимера и *перевод его из неориентированного, изотропного, в ориентированное, анизотропное, состояние.*

Поскольку при температурах, меньших  $T_c$ , вынужденноэластическая деформация необратима, ориентированное состояние после снятия нагрузки оказывается фиксированным.

В случае стереорегулярных полимеров вынужденноэластическая деформация может также инициировать фазовый переход — кристаллизацию.



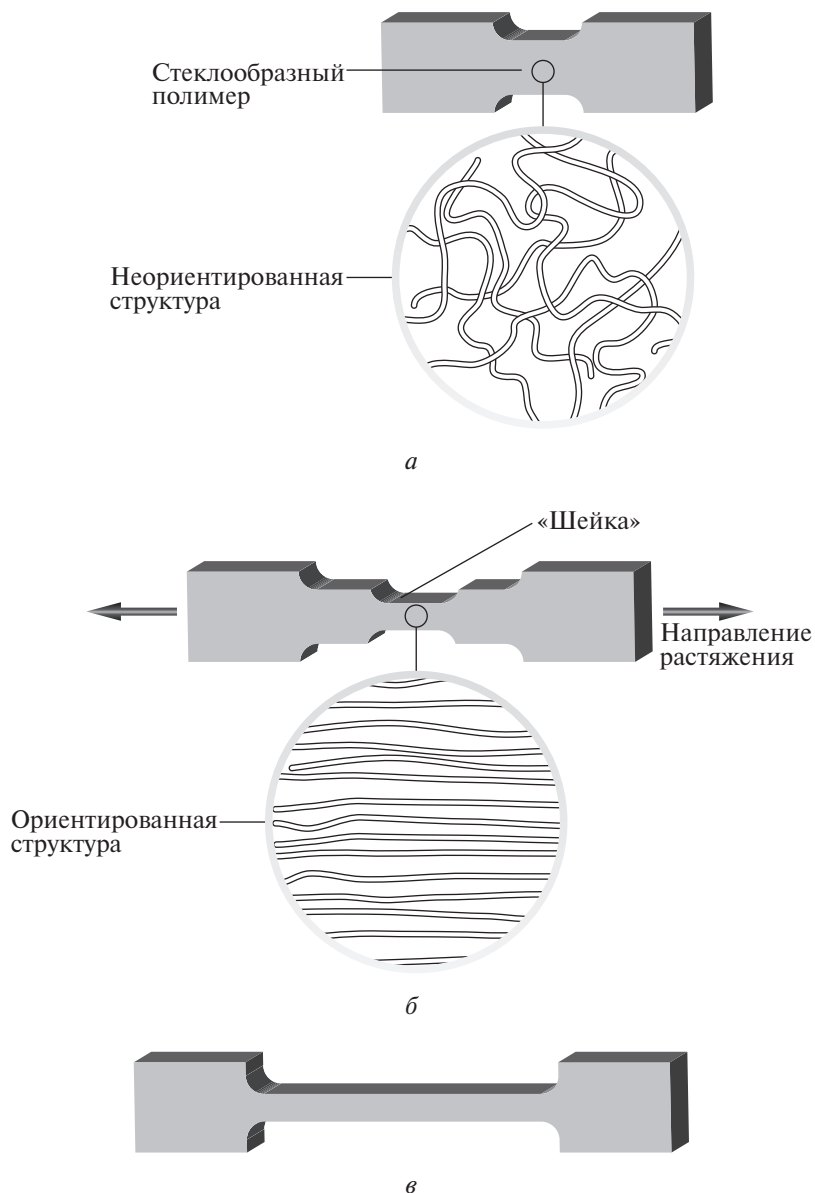


Рис. 1.3. Стадии вынужденноэластической деформации стеклообразного полимера:

*a* — образец до деформирования; *б* — образец во время образования «шейки»;  
*в* — образец, полностью перешедший в «шейку»

**Особенности вынужденноэластической деформации.** Во-первых, в отличие от высокоэластической деформации вынужденноэластическая деформация при температурах, меньших  $T_c$ , необратима. Обратимость деформации возникает при нагревании полимера выше  $T_c$ . Во-вторых, при одноосной вытяжке стеклообразных полимеров в условиях вынужденной эластичности наблюдается принципи-

альное изменение формы образца, которое отсутствует при вытяжке эластомеров, т.е. в условиях высокой эластичности.

Речь идет о формировании в полимерном образце так называемой «шейки».

**«Шейка»** — узлолокализованный фрагмент с уменьшенной толщиной образца.

«Шейка» появляется в любом месте образца. Образование «шейки» иллюстрирует рис. 1.3. Здесь схематично представлено как изменение формы образца при растяжении, так и преобразование морфологической структуры стеклообразного полимера. До растяжения образец имеет определенную форму и неориентированную структуру в виде сетки клубков (рис. 1.3, *а*). В процессе деформации при достижении предела вынужденной эластичности в образце появляется утонение — «шейка» (рис. 1.3, *б*). В области «шейки» макромолекулы имеют вытянутые конформации и ориентированы вдоль направления растяжения. Таким образом, в «шейке» образец имеет ориентированную структуру. При дальнейшем растяжении ориентация продолжается и «шейка» распространяется на весь образец (рис. 1.3, *в*).

Итак, полимерные тела обладают свойствами, которые в принципе отсутствуют у других типов материалов: эластичностью, вынужденной эластичностью, анизотропией. Сочетание эластичности, прочности, легкости и относительно невысокой стоимости с другими ценнейшими качествами, которые будут рассмотрены далее, делает полимерные материалы незаменимыми и сегодня, и в будущем.

## Литература

1. Папков, С. П. Полимерные волокнистые материалы / С. П. Папков. М.: Химия, 1986. 224 с.
2. Говарикер, В. Р. Полимеры / В. Р. Говарикер, Н. В. Висванатхан, Дж. Шридхар; пер. с англ. М.: Наука, 1990. 396 с.

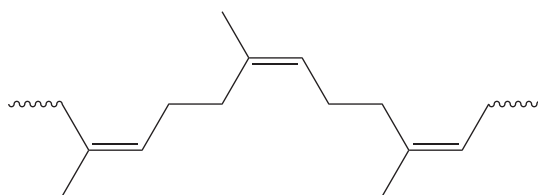
## Глава 2. КАУЧУКИ

Каучуки и резины являются эластомерами. Эластомеры — высокоэластичные материалы. Высокоэластичность есть уникальное свойство полимерного тела претерпевать большие, обратимые деформации при умеренных нагрузках и невысоких скоростях деформирования за счет гибкости макромолекул. Эластомеры сочетают эластичность и прочность. По конфигурации цепи в целом эластомеры делят на каучуки и резины.

### 2.1. НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК

**Каучук** — линейный эластомер.

Первым эластомером, с которым столкнулась европейская цивилизация, был натуральный каучук — *сi*-1,4-полиизопрен со степенью полимеризации  $n = 4000 \div 10\,000$ :



*сi*-1,4-полиизопрен

Источники — деревья-каучуконосы, например самое ценное дерево *Hevea brasiliensis*, дающее 95% мирового производства натурального каучука. Каучук выделяют из латекса (лат. *latex* — жидкость), т.е. млечного сока, который вытекает из надрезов в коре каучуконосов.

**Латекс** — водная дисперсия каучука.

В каучуке из сока *Hevea brasiliensis* степень цистактичности макромолекул (доля звеньев в *цис*-конфигурации) превышает 98%. Концентрация *сi*-1,4-полиизопрена в латексе составляет 25 ÷ 40%. Фильтрованием латекса и коагуляцией (посредством разбавленного раствора уксусной кислоты) выделяют каучук, который затем промывают, вальцуют (нем. *walzen* — плющить) и высушивают.

**Вальцовка** — прокатывание сырья через станок с двумя соприкасающимися валами.

В результате вальцовки материал приобретает форму листов.

Натуральный каучук сочетает эластичность, прочность и клеящую способность — липкость.

Эластичность каучука обусловлена кинетической гибкостью его макромолекул. Мера кинетической гибкости цепи — температура стеклования полимера. Высокомолекулярные соединения с  $T_c$  ниже комнатной условно относят к кинетически гибкоцепным, а с  $T_c$  выше комнатной — к кинетически жесткоцепным.

В табл. 2.1 приведены средние значения температур стеклования некоторых эластомеров [1].

Таблица 2.1. Средние значения температур стеклования полимеров

Полимер	$\langle T_c \rangle, ^\circ\text{C}$
Полидиметилсилоксан	-123
<i>ct</i> -1,4-полибутадиен	-108
<i>ct</i> -1,4-полиизопрен	-73
Полиэтиленадипинат	-57
Полигексен-1	-50
Полиизобутилен	-43
Полиоктилметакрилат	-20
Полигексилметакрилат	-5

При комнатной температуре натуральный каучук представляет собой *аморфный* материал с морфологией в виде сетки перекрывающихся статистических клубков и находится в *высокоэластическом* состоянии. Выше значения температуры текучести ( $T_T$ ) натуральный каучук претерпевает релаксационный переход в вязкотекучее состояние, превращаясь в жидкость. При понижении температуры и повышении давления натуральный каучук испытывает фазовый переход — кристаллизацию. *Температура максимальной скорости кристаллизации* (обозначаемая как  $T_{м.кр}$ ) натурального каучука составляет  $-25^\circ\text{C}$ . При этой температуре он кристаллизуется за несколько секунд [2] и в результате кристаллизации теряет эластичность. В пластинах каучука, находившегося на корабле, который затонул в Черном море и пролежал на дне примерно 30 лет, обнаружены сферолиты (кристаллические образования) величиной с голову [3].

Свойства каучука используют с древних времен. История открытия натурального каучука европейцами описана, в частности, в книге [4]: «Еще в первой экспедиции Колумба (1492 г.) его спутники обратили внимание на мячи, которыми играли индейцы. В Европе в ту пору мячи делали с кожаной оболочкой и камерой из бычьего пузыря (тоже, кстати говоря, полимерные материалы!). А у индейцев мячи были сплошные, тяжелые и удивительно прыгучие». Индейцы изготавливали мячи из латекса. «Прыгучесть» обусловлена эластичностью каучука.

«Кроме мячей, индейцы делали из каучука непромокаемые накидки, литые сапоги, фляги. Правда, эти вещи были неприятно липкими на ощупь и чрезвычайно недолговечными, а в жаркую погоду и вовсе растекались» [4]. Растекание обусловлено релаксационным переходом *с<sub>t</sub>-1,4*-полиизопрена из высокоэластического в вязкотекучее состояние. Примерно в 1740 г. французский ученый Ш. Кондамин доставил в Европу первые образцы каучука и описал его применение индейцами [5].

Липкость и гидрофобность каучука использованы в XIX в. Ч. Макинтошем для производства непромокаемых плащей, что принесло ему прибыль. Однако релаксационный переход каучука из высокоэластического в вязкотекучее состояние Макинтоша разорил.



**Макинтош** Чарльз /Macintosh Charles/ (1766–1843) — шотландский химик. Родился в г. Глазго (Шотландия) в семье владельца красильного дела. С юных лет Чарльз работал в конторе одной из торговых фирм Глазго. В свободное время он изучал естественные науки, прежде всего химию. Посещал лекции по химии в университете Глазго, а затем Эдинбурга. В 1786 начал работать в промышленности. В этом же году внедрил в Великобритании голландский способ производства ацетата свинца и освоил получение ацетата алюминия. Усовершенствовал производство берлинской лазури. Изобрел ряд процессов крашения тканей. В 1797 организовал первое в Шотландии производство алюминиевых квасцов из местного сырья. Изобрел способ получения хлорной извести. Основал фирму по производству дрожжей (1809). В 1825 запатентовал способ превращения ковкого чугуна в сталь [6].

В 1823 Макинтош запатентовал непромокаемый материал, состоящий из двух слоев ткани, между которыми уложен тонкий слой каучука, — композицию в виде сэндвича, где липкий каучук связывает компоненты в единую систему. Он наладил в Глазго производство верхней одежды, в частности непромокаемых плащей. Плащи быстро завоевали популярность, и их стали называть макинтошами. Макинтош построил в Манчестере новый завод по выпуску изделий на основе каучука [7]. (Источник фотографии Ч. Макинтоша: [8].)

Для дождливой Англии непромокаемые плащи оказались актуальны, и зимой, когда Макинтош наладил производство, он быстро разбогател. Но летом, когда температура воздуха повысилась, *с<sub>t</sub>-1,4*-полиизопрен перешел из высокоэластического состояния в вязкотекучее и вытек из плащей. Макинтош разорился.

Монополию на природный каучук держала Бразилия с ее дикорастущими деревьями рода *Castilla elastica*, *Castilla ulai* и *Hevea brasiliensis*. В 1876 г. английский владелец кофейных плантаций Г. Викхэм тайком вывез из Бразилии в Великобританию 70 000 семян *Hevea brasiliensis*. Семена дали ростки в ботаническом саду близ Лондона. Молодые растения перевезли на остров Шри-Ланка и полуостров Маклакка (южную часть полуострова Индокитай), где были заложены плантации [9]. В результате огромные плантации каучука возникли в странах Юго-Восточной Азии: Малайзии, Таиланде, Индонезии. Первые 4 т каучука с этих плантаций были проданы в 1900 г. Более качественный и экономичный плантационный каучук вытеснил дикорастущий [10].

## 2.2. СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАУЧУКИ

Естественно, доступ к тропическим плантациям каучукового сырья имели отнюдь не все страны. В СССР и Германии, позднее в Италии, Швеции, США и Канаде пытались получить синтетический каучук из доступного сырья. В СССР работу возглавил академик С. В. Лебедев.

**Лебедев** Сергей Васильевич (1874–1934) — российский химик. Родился в г. Люблин (Польша). Окончил Петербургский университет (1900), где выполнял дипломную работу под руководством профессора А. Е. Фаворского [11]. В 1900–1902 работал на Петербургском жировом заводе (ныне завод им. Л. Я. Карпова) и в Институте инженеров путей сообщения, в 1902–1904 — в Петербургском университете, в 1904–1906 — на военной службе в Новоалександрии. В 1906–1916 — вновь в Петербургском университете в лаборатории Фаворского, одновременно в 1915 — профессор Женского педагогического института. С 1916 Лебедев — профессор Военно-медицинской академии в Петрограде (Санкт-Петербурге). В 1925 организовал лабораторию нефти в Ленинградском университете, преобразованную (1928) в лабораторию синтетического каучука. Руководителем ее он оставался до конца жизни [6].



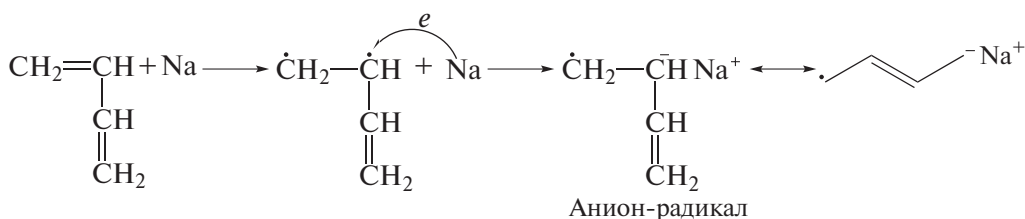
В магистерской диссертации Лебедева сформулированы общие положения о механизме и скорости процессов полимеризации [12]. В 1926 советское правительство объявило конкурс на разработку способа производства синтетического каучука. За краткий срок требовалось создать технологию, гарантирующую высокое качество синтетического каучука по цене, не превышающей мировые цены на натуральный каучук. Премия — 25 000 рублей золотом. Лебедев включился в конкурс. В результате длительных (1926–1928) лабораторных испытаний ученый разработал промышленный способ получения бутадиена из этилового спирта, а затем синтезировал каучук полимеризацией бутадиена под действием натрия [12]. Лебедев представил конкурсной комиссии 1 января 1928 двухкилограммовый образец синтетического каучука, выиграв первую премию. Разработал способ получения резины из этого каучука (1930). В 1930 начала работу первая в мире фабрика синтетического каучука, организованная Лебедевым. В 1930-е по способу Лебедева в СССР создана промышленность синтетического каучука. Лебедев — академик АН СССР (1932). В 1945 Всесоюзному научно-исследовательскому институту синтетического каучука присвоено имя Лебедева [6]. (Источник фотографии С. В. Лебедева: [13].)

Механизм синтеза по Лебедеву — анионная полимеризация. Способ проведения — *полимеризация в массе* жидкого или газообразного мономера. Катализатор анионной полимеризации — металл натрия. Система металл — мономер является гетерогенной и скорость инициирования определяется дисперсностью катализатора:

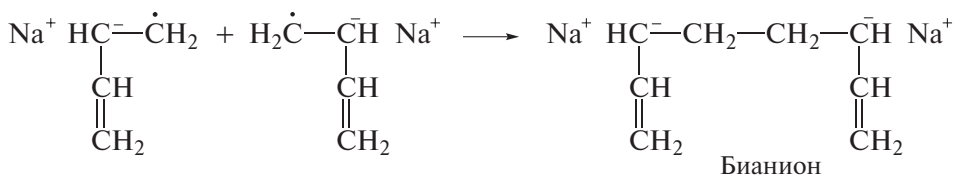
$$v_{\text{ин}} = f(D), \quad (2.1)$$

где  $D$  — дисперсность металла.

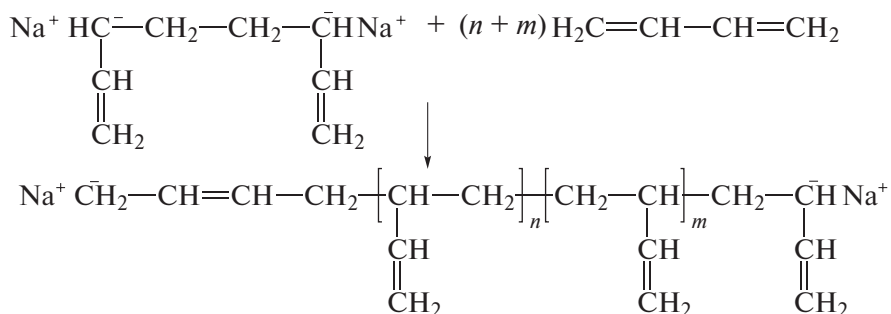
Инициирование протекает путем переноса электрона от натрия к бутадиену с образованием анион-радикала:



При относительно низких температурах и в неполярной среде протекает рекомбинация — соединение анион-радикалов по свободнорадикальным концам. В результате возникает бианион (дианион) — активный центр полимеризации:



Рост цепи:



В процессе роста цепи молекулы бутадиена присоединяются одновременно по обоим концам бианиона.

При этом образуются мономерные звенья разной конфигурации:

- 1,2-винилконфигурации;
- 1,4-конфигурации.

Примерно 70% мономерных звеньев имеют 1,2-винилконфигурацию. Вдоль цепи беспорядочно распределены *it*- и *st*-диады из звеньев 1,2-винилконфигурации, а также *ct*- и *tt*-диады 1,4-полибутадиена.

**Диада** — фрагмент цепи из двух соседних мономерных звеньев.

Механизм полимеризации и способ ее проведения определяют молекулярную и надмолекулярную структуру полимера. Беспорядочное распределение различных диад по цепи обуславливает отсутствие дальнего одномерного порядка. Следовательно, полибутадиен состоит из *атактических*, *нестереорегулярных*,



цепей, тогда как натуральный каучук образован *цис*тактическими, *стереорегулярными*, цепями. Нестереорегулярные высокомолекулярные соединения не способны кристаллизоваться, и *at*-полибутадиен является аморфным. Согласно тривиальной номенклатуре материал на основе продукта анионной полимеризации бутадиена в присутствии натриевого катализатора называют натрий-бутадиеновым каучуком Лебедева, или СКБ (по первым буквам слов «каучук синтетический бутадиеновый»), или каучуком буна (по первым слогам слов «бутадиен» и «натрий»).

При использовании в качестве катализатора анионной полимеризации лития существенно снижается доля мономерных звеньев 1,2-винилконфигурации в составе полибутадиена, что повышает гибкость цепи. В результате каучук обладает лучшей эластичностью и морозостойкостью (меньшим значением  $T_c$ , равным  $-70^\circ\text{C}$  против  $-52^\circ\text{C}$  для натрий-бутадиенового каучука) и называется СКБМ [5].

**Морозостойкость** — способность материала сохранять эластичность при низких температурах.

Основной недостаток полимеризации в массе (блочной полимеризации) — плохой теплоотвод в высоковязкой системе, где протекают экзотермические реакции. В результате возникают локальные перегревы и, как следствие, разрыв связей в основной цепи полимера с образованием укороченных цепей (т.е. деструкция). В итоге образуется полимер с широким молекулярно-массовым распределением (ММР). Бутадиеновый каучук получают также радикальной полимеризацией *в водной эмульсии* и анионной полимеризацией *в растворе*. Вода как дисперсионная среда эмульсии и растворители служат переносчиками тепла. В итоге образующийся полимер имеет сравнительно неширокое ММР.

В США У. Х. Карозерс и Дж. А. Ньюланд («E. I. Du Pont de Nemours and Co») получили так называемый хлоропреновый каучук на основе полихлоропрена. В 1931 г. начато промышленное производство хлоропренового каучука, основанное на радикальной полимеризации хлоропрена в массе. Затем перешли к водно-эмульсионной полимеризации хлоропрена. Продукт полимеризации состоит из макромолекул, в которых преобладают звенья *транс*-1,4-конфигурации.

Работы по синтезу каучука развивались одновременно с осознанием макромолекулярного строения полимеров. Таким образом, успех в получении синтетического каучука — результат развития фундаментальной науки о полимерах.

В 1950 г. А. А. Коротков получил стереорегулярный *сi*-1,4-полиизопрен — *аналог натурального каучука*.

**Коротков** Алексей Андреевич (1910–1967) — российский химик. Родился в д. Оса (ныне Пермской обл. Российской Федерации). Окончил Ленинградский химико-технологический институт (1931). Работал на заводах синтетического каучука, с 1945 — во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтетического каучука им. Лебедева, а с 1953 — одновременно в Институте высокомолекулярных соединений АН СССР (Ленинград) [6]. Исследовал полимеризацию диеновых и виниловых мономеров под действием металлоорганических катализаторов, разработал технологию синтеза стереорегуляр-





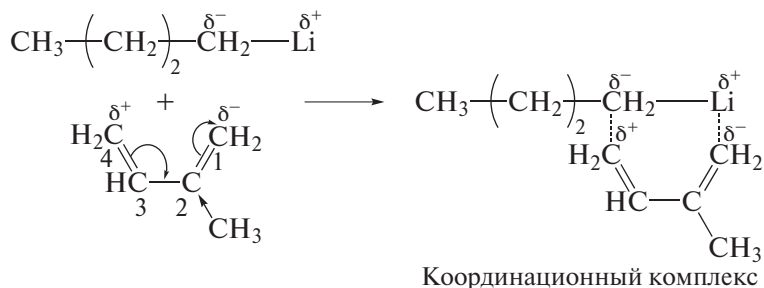
ного изопренового каучука (СКИ). С 1958 — член-корреспондент АН СССР. Герой Социалистического Труда (1963) и лауреат Ленинской премии (1967) [6]. (Источник фотографии А. А. Короткова: [14].)

Для синтеза стереорегулярного 1,4-полиизопрена Коротков предложил анионно-координационную полимеризацию в растворе с использованием в качестве катализатора литийорганических соединений. Цистактический полиизопрен образуется в присутствии такого катализатора, как алкиллитий, например *n*-бутиллитий. Координация мономера осуществляется по связи углерод — литий.

Необходимое условие синтеза *сi*-изомера — *неполярная среда*. В неполярной (углеводородной) среде активный центр катализатора поляризуется, но не диссоциирует на ионы:

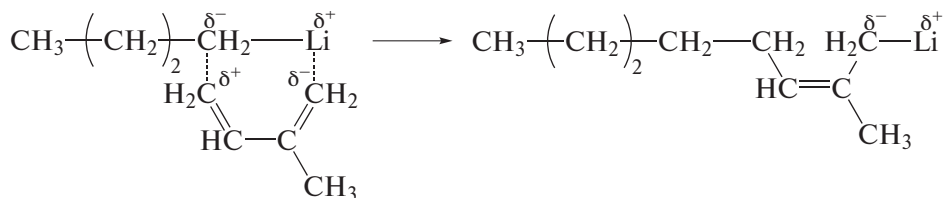


*Поляризованная связь углерод — литий выступает как центр, координирующий молекулу мономера*. В результате координации поляризованной молекулы мономера на поляризованном центре катализатора образуется координационный комплекс:



*Сильная координация* молекулы мономера исключает вращение вокруг связи между углеродами  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_3$  в мономере [15], и мономер в координационном комплексе принимает именно *цис*-структуру. Координационные комплексы сравнительно прочные и стабильные.

Затем происходит одновременный гетеролитический разрыв  $\sigma$ -связи в молекуле катализатора и  $\pi$ -связей в молекуле мономера:



Возникает новая  $\sigma$ -связь между углеродом катализатора, являющимся отрицательным концом диполя бутиллития, и  $C_4$  мономера — положительным концом диполя изопрена. При этом  $\pi$ -электроны связи  $C_3=C_4$  перемещаются и образуют  $\pi$ -связь между  $C_2$  и  $C_3$ , а  $\pi$ -электроны связи  $C_1=C_2$  перемещаются и образуют  $\sigma$ -связь между  $C_1$  мономера и  $Li$ . Таким образом молекула мономера внедряется по связи  $C-Li$  с образованием мономерного звена именно в *цис*-1,4-конфигурации. Регенерированный активный координирующий центр продолжает рост *цис*-тактической цепи.

Стереорегулярные диеновые гомополимеры, в том числе *сi*-1,4-полиизопрен, синтезируют также координационной полимеризацией в растворе в присутствии катализатора Циглера – Натта, состоящего, например, из тетрахлорида титана и триизобутилалюминия [5].

Макромолекулы синтетических 1,4-полиизопренов, полученных координационной полимеризацией, отличаются от цепей натурального каучука небольшим содержанием звеньев 3,4-винилконфигурации. Свойства каучуков на основе синтетических 1,4-полиизопренов аналогичны свойствам натурального каучука. Достоинства синтетических 1,4-полиизопренов состоят в лучшей теплостойкости и большем сопротивлении растрескиванию по сравнению с таковыми параметрами у каучука натурального [16].

**Теплостойкость** — способность материала сохранять форму и выдерживать механические нагрузки при повышенных температурах.

Соответственно каучуки на основе синтетических 1,4-полиизопренов востребованы для изготовления шин грузовых автомобилей, подвергающихся большим нагрузкам.

В 1960-е гг. мировое промышленное производство синтетического каучука превзошло производство натурального [4]. Примерно две трети мирового потребления каучука приходится на синтетические каучуки.

По такому критерию, как назначение, синтетические каучуки классифицируют на две группы:

- 1) каучуки общего назначения;
- 2) каучуки специального назначения.

### **Каучуки общего назначения**

Каучуки общего назначения применяют в массовом производстве эластичных изделий: транспортных шин, обуви, искусственной кожи, покрытий для полов. Основу таких каучуков составляют либо гомополимеры, например полибутадиен, полиизопрен, полихлоропрен, либо гетерополимеры, например поли(стирол-*со*-бутадиен), поли( $\alpha$ -метилстирол-*со*-бутадиен), поли(этилен-*со*-пропилен).

**Бутадиен-стирольные каучуки** — материалы на основе гетерополимеров поли(бутадиен-*со*-стирол).

Первое промышленное использование стирола в производстве синтетических каучуков, получаемых сополимеризацией с диенами, относится к началу

1900-х гг. [16]. Каучуки из поли(бутадиен-*co*-стирол)а являются либо статистическими сополимерами, либо блоксополимерами.

**Статистический сополимер** — сополимер, в цепях которого сомономерные звенья распределены по известным законам статистики.

**Блоксополимер** — сополимер, в цепях которого сомономерные звенья расположены блоками.

**Блок** — часть макромолекулы из одинаковых сомономерных звеньев.

Поли(бутадиен-*stat*-стирол) синтезируют по механизму радикальной сополимеризации в водной эмульсии. К началу Второй мировой войны в Германии производили каучук под названием «буна S» на основе поли(бутадиен-*stat*-стирол)а (70 : 30), который характеризуется средним значением  $T_c$ , равным  $-49^\circ\text{C}$ . В последние годы увеличивается производство статистического сополимера по механизму анионной сополимеризации в растворе. Продукт анионной сополимеризации в растворе состоит из цепей с высоким содержанием мономерных звеньев 1,2-винилконфигурации полибутадиена [17].

Поли(стирол-*блок*-бутадиен) характеризуется двумя значениями  $T_c$  — температурой стеклования полистирола и температурой стеклования полибутадиена и представляет собой термоэластопласт.

**Термоэластопласт** — термопластичный эластомер.

Поли(стирол-*блок*-бутадиен) синтезируют по механизму «живой» анионной полимеризации в присутствии Na-нафталина как катализатора (катализатора Шварца) и тетрагидрофурана как растворителя.

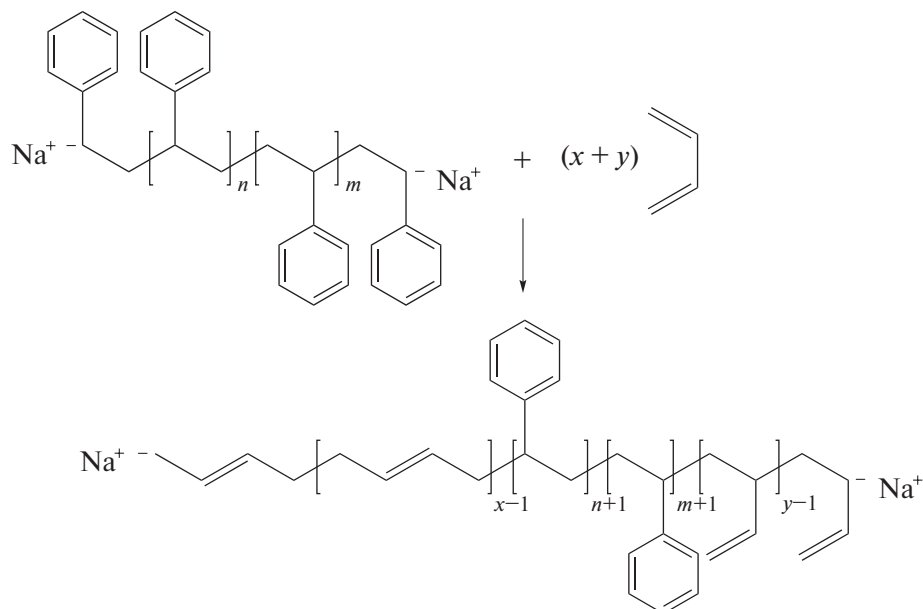
**«Живая» полимеризация** — цепная полимеризация, в которой отсутствуют реакции обрыва и передачи цепи.

Условия, необходимые для образования живых цепей:

- отсутствие примесей — ограничителей цепи — в реакционной системе;
- использование мономеров, которые не активны как передатчики цепи;
- использование растворителей, которые не активны как передатчики цепи;
- низкие температуры синтеза;
- вакуумизация реакционной системы.

Неактивными передатчиками цепи при анионной полимеризации являются такие мономеры, как неполярные непредельные углеводороды, например стирол и диены. В результате «живой» анионной полимеризации образуются макроанионы, существующие неопределенно долгое время. Совокупность макроанионов образует «живой» полимер. Вводя в «живой» полимер порции нового мономера, можно продолжать рост цепи. Это свойство особенно удобно использовать для получения блоксополимеров с заданной последовательностью и заданной длиной гомополимерных блоков. Последовательным введением различных сомономеров синтезируют блоксополимеры стирола и бутадиена.

Рост цепи при «живой» диблоксополимеризации стирола и бутадиена:



Таким образом, к «живой» цепи полистирола с обоих концов присоединяются звенья полибутадиена. В результате возникает цепь из разных гомополимерных блоков:

- полистирола;
- 1,2-полибутадиена;
- 1,4-полибутадиена.

Содержание блоков 1,2-полибутадиена сильно превышает содержание 1,4-полибутадиена. Вдоль цепи беспорядочно распределены *it*- и *st*-диады полистирола и 1,2-полибутадиена, а также (преобладающие) *tt*-диады 1,4-полибутадиена. Следовательно, поли(стирол-блок-бутадиен) состоит из нестереорегулярных цепей и является аморфным. Схема надмолекулярной организации поли(стирол-блок-бутадиен)а приведена на рис. 2.1.

Аморфный полистирол является кинетически жесткоцепным полимером и при комнатной температуре находится в стеклообразном состоянии, в котором нет подвижности сегментов. Аморфный полибутадиен является кинетически гибкоцепным полимером и при комнатной температуре находится в высокоэластическом состоянии, в котором сегменты подвижны. Вследствие термодинамической несовместимости блоков разного химического состава в сополимере сосуществуют две фазы. Структура сополимера представляет собой сочетание малоподвижных объединенных блоков полистирола и подвижных свободных блоков полибутадиена (рис. 2.1). Стеклообразные полистирольные блоки сдерживают подвижность полибутадиеновых блоков, предотвращая текучесть сополимера, но не препятствуя

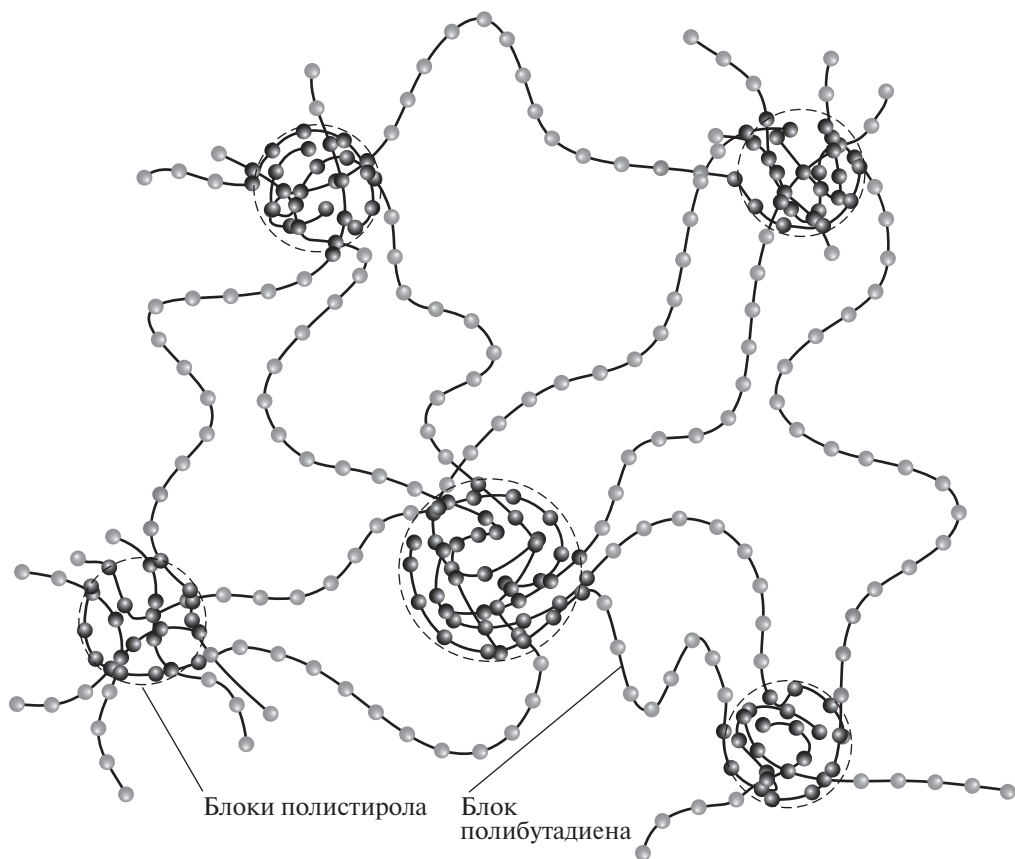


Рис. 2.1. Схема надмолекулярной структуры термоэластопласта поли(стирол-блок-бутадиен)

проявлению эластичности полибутадиена. Таким образом, полистирольные блоки обеспечивают оптимальную эластичность полибутадиена [18]. Подобная морфологическая структура задает ценные свойства блоксополимеров, называемых термоэластопластами.

В условиях эксплуатации термоэластопласты находятся в высокоэластическом состоянии и проявляют эластичность за счет блоков гибкоцепного полимера. Нагревание термоэластопластов выше температуры текучести жесткоцепного полимера вызывает переход сополимеров в вязкотекучее состояние, и они проявляют пластичность, что необходимо для переработки материала в изделия. Из термоэластопластов изготавливают изделия для медицинской промышленности, газоразделительные мембраны, подошвы для обуви, характеризующиеся прочностью и эластичностью при комнатной и более низких температурах [12].

**Этилен-пропиленовый каучук** — материал на основе гетерополимера поли(этилен-*co*-пропилен). Его достоинством является насыщенность макромолекул, обуславливающая более высокую стабильность материала к термоокислительной деструкции по сравнению с диеновыми каучуками.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	3
<b>Раздел I. КЛАССИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ .....</b>	<b>5</b>
<b>Глава 1. КЛАССИФИКАЦИЯ И УНИКАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....</b>	<b>6</b>
1.1. Классификация полимерных материалов .....	7
1.2. Уникальные свойства полимерных материалов .....	8
<i>Эластичность</i> .....	8
<i>Прочность</i> .....	15
<i>Вынужденная эластичность</i> .....	16
<b>Глава 2. КАУЧУКИ .....</b>	<b>20</b>
2.1. Натуральный каучук .....	20
2.2. Синтетические каучуки .....	23
<i>Каучуки общего назначения</i> .....	27
<i>Каучуки специального назначения</i> .....	31
2.3. Латексы .....	34
<b>Глава 3. РЕЗИНЫ .....</b>	<b>38</b>
3.1. Сшивание каучуков посредством цепных реакций .....	39
<i>Вулканизация</i> .....	39
<i>Радиационное сшивание</i> .....	45
<i>Пероксидное сшивание</i> .....	45
3.2. Сшивание каучуков посредством других реакций .....	46
<b>Глава 4. ПЛАСТИКИ .....</b>	<b>49</b>
4.1. Природные пластики .....	49
4.2. Искусственные пластики .....	50
<i>Эбонит</i> .....	50
<i>Галалит</i> .....	52
<i>Целлулоид</i> .....	54
<i>Этролы</i> .....	55

---

4.3. Синтетические пластики .....	56
<i>Бакелиты</i> .....	56
<i>Виниловые пластики</i> .....	61
<i>Пластики из полиэфиров, полиамидов, полиуретанов</i> .....	74
<b>Глава 5. ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ</b> .....	<b>77</b>
5.1. Морфологическая структура волокон .....	77
5.2. Природные волокна .....	79
5.3. Принципы формирования химических волокон .....	83
5.4. Искусственные волокна .....	87
<i>Нитрошелк</i> .....	87
<i>Вискозный шелк</i> .....	89
<i>Медноаммиачный шелк</i> .....	97
<i>Целлюлозные волокна из раствора в N-метилморфолин-N-оксиде</i> .....	97
<i>Ацетатный и триацетатный шелк</i> .....	98
<i>Белковые волокна</i> .....	100
5.5. Синтетические волокна .....	101
<i>Полиамидные волокна</i> .....	101
<i>Полиэфирные волокна</i> .....	104
<i>Акриловые волокна</i> .....	105
<i>Полиуретановые волокна</i> .....	106
<i>Полиолефиновые волокна</i> .....	106
5.6. Пыльные волокна .....	107
<b>Глава 6. ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ</b> .....	<b>111</b>
6.1. Морфологическая структура пленок .....	111
6.2. Принципы формирования пленок .....	113
6.3. Искусственные пленки .....	115
<i>Нитроцеллюлозная пленка</i> .....	115
<i>Вискозная пленка</i> .....	115
<i>Ацетатные пленки</i> .....	116
<i>Пленки на основе простых эфиров целлюлозы</i> .....	117
6.4. Синтетические пленки .....	117
<i>Полиэфирные пленки</i> .....	117
<i>Полиолефиновые пленки</i> .....	118
<i>Поливинилхлоридные пленки</i> .....	120
6.5. Пленочные мембраны .....	120
6.6. Пленки с регулярной структурой пор .....	120
<b>Раздел II. МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ</b> .....	<b>127</b>
<b>Глава 7. ПЛАСТИФИКАЦИЯ</b> .....	<b>128</b>
7.1. История .....	130
7.2. Задачи пластификации .....	130

7.3. Классификация процессов пластификации .....	131
<i>Естественная пластификация</i> .....	132
<i>Искусственная пластификация</i> .....	132
<i>Молекулярная пластификация</i> .....	132
<i>Внутримолекулярная пластификация</i> .....	135
<i>Структурная пластификация</i> .....	136
7.4. Физико-химическая сущность пластификации .....	136
<i>Количественные характеристики пластификации</i> .....	137
<b>Глава 8. ОРИЕНТАЦИЯ. ТЕРМОФИКСАЦИЯ. КРЕЙЗИНГ</b> .....	142
8.1. Структура ориентированных полимерных тел .....	142
8.2. Регистрация ориентированного состояния .....	143
<i>Типы ориентации</i> .....	144
<i>Степень ориентации</i> .....	145
8.3. Задачи ориентации .....	146
<i>Классификация способов ориентации</i> .....	147
8.4. Ориентация в твердом состоянии .....	148
<i>Ориентация в режиме вынужденноэластической деформации</i> .....	148
<i>Ориентация в режиме высокоэластической деформации</i> .....	153
<i>Кристаллизация как результат ориентации</i> .....	154
<i>Ориентация облучением</i> .....	156
8.5. Ориентация в жидком состоянии .....	157
8.6. Ориентация в процессе синтеза .....	157
8.7. Термофиксация ориентированных полимеров .....	158
8.8. Крейзинг .....	158
<b>Глава 9. МОДИФИКАЦИЯ ФАЗОВОЙ И МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ</b> .....	162
9.1. Декристаллизация .....	162
9.2. Модификация фибриллярной морфологии .....	168
9.3. Модификация поверхности .....	171
9.4. Получение порошковых материалов с микрокристаллической морфологией .....	172
<b>Раздел III. НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ</b> .....	181
<b>Глава 10. ВЫСОКОПРОЧНЫЕ ВЫСОКОМОДУЛЬНЫЕ ВОЛОКНА</b> .....	182
10.1. Лиотропные высокомолекулярные соединения .....	183
10.2. Формование волокон из лиотропных высокомолекулярных соединений .....	186
<i>«Мокрое» формование</i> .....	186
<i>«Сухое» формование в магнитном поле</i> .....	187
<i>«Прямое» формование</i> .....	188
10.3. Формование волокон из гибкоцепных высокомолекулярных соединений ...	189
<i>Ориентация из раствора</i> .....	190



---

10.4. Свойства волокон .....	192
<b>Глава 11. АРМИРОВАННЫЕ ПЛАСТИКИ .....</b>	<b>194</b>
11.1. Структура и основные свойства .....	194
11.2. История .....	195
11.3. Применение .....	195
11.4. Армирующие волокна .....	196
<i>Стекланные волокна</i> .....	196
<i>Углеродные волокна</i> .....	197
<i>Полимерные волокна</i> .....	201
11.5. Матрицы .....	203
<i>Термореактивные связующие</i> .....	203
<i>Термопластичные связующие</i> .....	212
<i>Современные способы формирования матриц</i> .....	213
<i>Самоармированные пластики из термотропных жидких кристаллов</i> .....	215
11.6. Биоразлагаемые композиционные материалы .....	216
<b>Глава 12. «СИНТЕТИЧЕСКИЕ» МЕТАЛЛЫ .....</b>	<b>218</b>
12.1. Условия электропроводности .....	218
12.2. Синтез электропроводящих полимеров .....	220
<i>Координационная полимеризация</i> .....	220
<i>Электрохимическое окисление</i> .....	221
12.3. Модификация электропроводящих полимеров .....	222
<i>Допирование</i> .....	222
<i>Ориентация</i> .....	224
12.4. Применение электропроводящих полимеров .....	227
<b>Глава 13. «УМНЫЕ» МАТЕРИАЛЫ .....</b>	<b>231</b>
13.1. Конформационные и фазовые переходы в «умных» материалах .....	232
13.2. «Умные» материалы, управляемые тепловой энергией .....	235
<i>Направленный транспорт лекарственных веществ</i> .....	235
<i>Перемещение объектов</i> .....	236
<i>Манипуляция малыми объектами</i> .....	237
13.3. «Умные» материалы, управляемые химической энергией .....	238
<i>Перемещение объектов</i> .....	242
<i>Интерпретация биологических процессов</i> .....	243
<i>Направленный транспорт лекарственных веществ</i> .....	243
13.4. «Умные» материалы, управляемые электромагнитной энергией .....	244
<i>Термотропные высокомолекулярные соединения</i> .....	244
<i>Фоточувствительные материалы</i> .....	246
<b>Глава 14. НАНОМАТЕРИАЛЫ .....</b>	<b>251</b>
14.1. Наночастицы .....	251
14.2. Нанорулоны .....	255

---

14.3. Нанопирамиды .....	256
14.4. Нанослои .....	262
14.5. Нанопористые пленки .....	264
14.6. Нанокompозиты .....	265
<i>Металлополимерные нанокompозиты</i> .....	265
<i>Металлоуглеродные нанокompозиты</i> .....	269
<i>Полимер-силикатные нанокompозиты</i> .....	271
<i>Полимер-углеродные нанокompозиты</i> .....	272