

Природа полимеров

Краткий экскурс в историю

Первый частично синтетический полимер появился в 1869 г., когда было осуществлено нитрование целлюлозы (древесной массы) и получена нитроцеллюлоза. Таким образом, целлюлозу перевели в форму, пригодную для переработки. После добавления камфоры, которая действовала как пластификатор, образовалась прочная прозрачная пластичная масса, получившая торговое название целлулоид. Этот материал широко использовали в конце XIX в., из него изготавливали расчески, щетки, фотопленку и воротники рубашек.

Рынок полимеров почти не развивался, пока в 1930 - 1940-е годы ученые не продвинулись в понимании химии процесса полимеризации. Промышленность начала производить некоторые наиболее важные полимеры в следующем хронологическом порядке:

- 1869 г. - нитроцеллюлоза;
- 1908 г. - бакелит (первый товарный синтетический пластик);
- 1919 г. - поливинилацетат;
- 1931 г. - полиакрилаты;
- 1936 г. - поливинилхлорид;
- 1938 г. – нейлон и полистирол;
- 1942 г. - полиэтилен и полиэферы;
- 1947 г. - эпоксины;
- 1953 г. - полиуретаны;
- 1957 г. - полипропилен;
- 1964 г. – полиимиды;
- 1973 г. - полибутилен;
- 1977 г. - линейный полиэтилен низкой плотности.

Сегодня более 50% химической промышленности США либо основывается на полимерах, либо использует их.

Классификация полимеров

В области химии и химической технологии номенклатура полимеров представляется наименее внятной. Попросите шесть человек, занимающихся полимерами, дать определение смолы и пластика, и вы получите по меньшей мере шесть разных ответов. Почти каждый скажет, что и то и другое - полимеры, и это правильно. Кто-то будет утверждать, что никакой разницы нет. Строго говоря, это неправильно.

Многие вспомнят, что каждый раз при нагревании пластик становится текучим, тогда как смола затвердевает раз и навсегда, и нагревание ничего не меняет. Гораздо больше людей, особенно занятых в производстве пластмассовых изделий, считают, что смола - это полимер, который не поддается переработке, в то время как пластик становится смолообразным и формуется в процессах литья под давлением, экструзии и т.п.

Если мы проследим историю слова «смола», то выясним, что вначале так называли низкомолекулярный природный полимер, образующийся при расслаивании растительного или нерастительного природного материала. Примерами являются древесная (сосновая) смола, шеллак (из насекомых), а также ладан и мирра (ароматические клейкие вещества из южноафриканской и азиатской пород деревьев). В отличие от пластиков, такие смолы не становятся текучими при нагревании и при высоком давлении — вместо этого они плавятся либо разлагаются. (Для современной промышленности такое определение смолы уже устарело.)

Таким образом, вы не получите строгого определения пластиков и смол. Но, во всяком случае, вам стало ясно, что к подобным определениям надо относиться с осторожностью. Что касается полимеров вообще, то их определяют как вещества с высокой молекулярной массой, образующиеся в

результате постадийного присоединения друг к другу малых молекул одного или нескольких видов.

Полимеры делятся на два важных класса: термопластичные (термопласты) и термореактивные. Хотя последние известны в течение гораздо большего времени, на долю первых приходится 80% от общего объема производства полимеров. Термопласты - это линейные полимеры, которые можно размягчать несколько раз, обычно при нагреве и под давлением. Они могут растворяться в некоторых подходящих растворителях. В случае же термореактивных полимеров это невозможно. Сразу же после формования и отверждения (при нагреве и/или под давлением) эти сшитые (в трехмерную сетку) полимеры становятся неплавкими и нерастворимыми. При нагревании - термореактивные полимеры разлагаются раньше, чем успевают расплавиться.

Термопластичные и термореактивные полимеры находят применение в четырех-пяти наиболее важных областях - в производстве пластиков, эластомеров, покрытий и клеев. Однако только термопласты можно использовать для изготовления волокон. В процессе формования и вытяжки волокон молекулы полимера должны ориентироваться определенным образом. Для такой ориентации пригодны только линейные неразветвленные молекулы (а не сетчатые структуры, как в термореактивных полимерах).

Полимеры получают реакцией полимеризации, которая представляет собой сочетание большого числа молекул определенных веществ, называемых мономерами. Молекулы мономеров могут быть как бифункциональными (способными соединиться с двумя другими молекулами), так и три- или полифункциональными (каждая молекула способна соединиться с тремя или большим числом других молекул). При взаимодействии бифункциональных мономеров друг с другом образуются линейные термопластичные полимеры. При взаимодействии три- или полифункциональных молекул получают сетчатые полимеры, большинство из

которых являются терморреактивными. Эти варианты схематически показаны на рис.1.

Когда молекулы мономера соединяются с такими же молекулами, образуются гомополимеры; например, этилен превращается в полиэтилен, винилхлорид - в поливинилхлорид, а стирол - в полистирол.

В других случаях (на самом деле, в большинстве случаев) в реакцию вступают молекулы разных мономеров, при этом получают сополимеры. Так, бутадиен и стирол дают бутадиен-стирольный каучук; стирол и акрилонитрил образуют пластик САН; этиленгликоль и терефталевая кислота дают полиэтилентерефталат (ПЭТФ).

Некоторые из видов сополимеров также схематически показаны на рис.1.

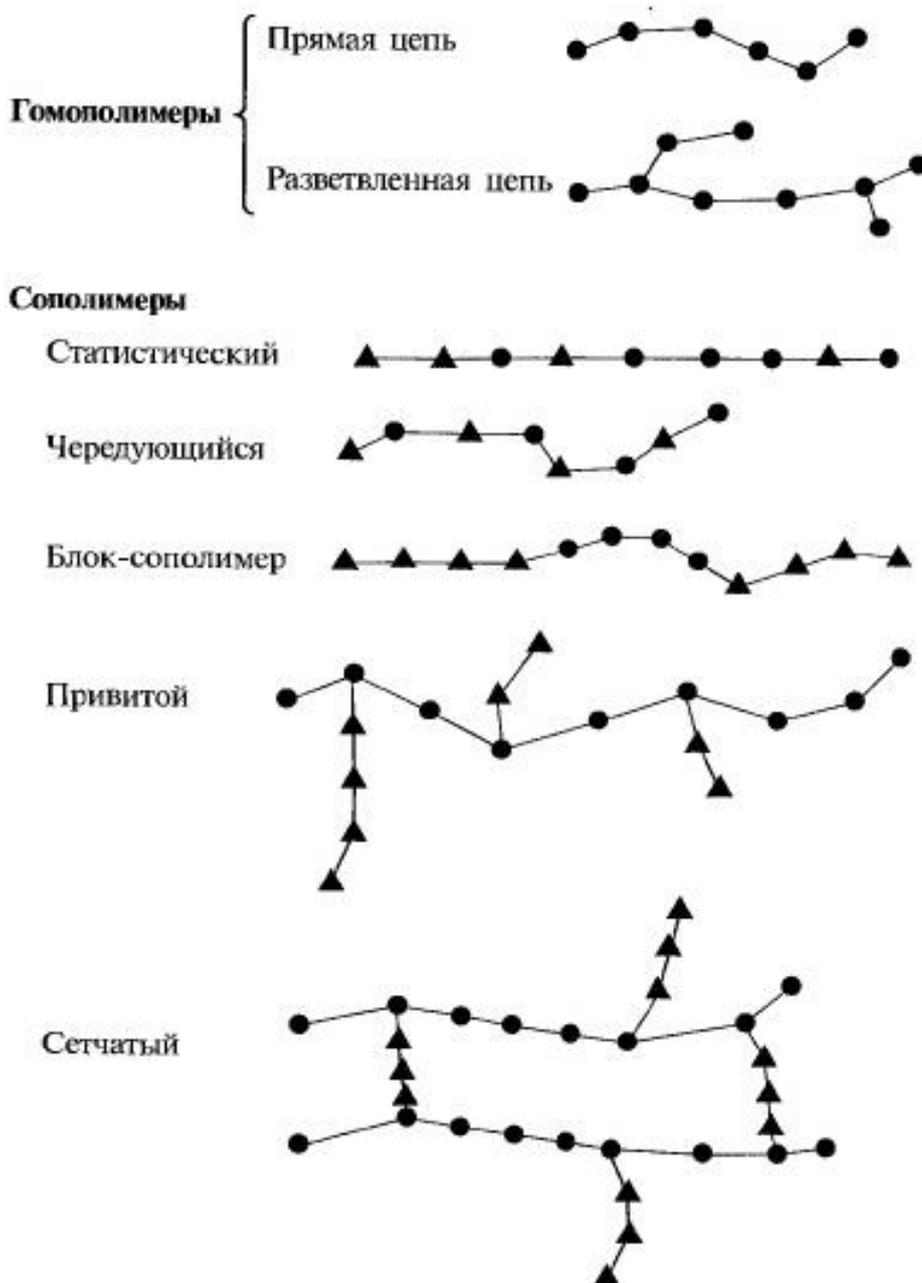


Рис.1. Структура полимеров.

Получение полимеров

Полимеры образуются в реакциях полиприсоединения и поликонденсации. В реакцию полиприсоединения вступают мономеры, в молекулах которых имеются двойные связи углерод-углерод, например, $\text{CH}_2=\text{CH-R}$. Если R - атом водорода, то мономер - этилен, а если R - атом хлора, то это винилхлорид. Если R является метильной группой, получается

пропилен, а если R будет бензольным кольцом, мономер окажется стиролом. Таким же образом можно построить и гораздо более сложные структуры.

В реакцию поликонденсации, приводящую к конденсационным полимерам, обычно вступают два разных мономера, в молекулах каждого из которых имеется по две различные функциональные группы. Стандартным примером является поликонденсация терефталевой кислоты с этиленгликолем с образованием полиэфира. В реакциях поликонденсации в качестве побочных продуктов образуются вещества, молекулы которых имеют небольшие размеры, например, вода и метанол.

Полиприсоединение

Процесс полиприсоединения основан на выстраивании молекул мономеров в цепочку. Он включает три стадии: инициирование, рост цепи и обрыв цепи.

Инициирование. Задача этой стадии - заставить реакцию начаться. Обычно для этого применяют катализатор (он называется инициатором. - Примеч. переводчика). Типичным инициатором является какой-либо органический пероксид, молекулы которого малоустойчивы и при нагревании разлагаются, превращаясь в высокоактивные свободные радикалы. Возможно, вы не забыли, что радикал - это почти целая молекула, за исключением того, что один из атомов имеет свободную валентность (т.е. его валентные требования не удовлетворены полностью). Поэтому радикал стремится встретиться с какой-либо молекулой, чтобы заполнить свою свободную валентность. В присутствии огромного числа мономеров (скажем, в отношении миллион к одному) радикал взаимодействует с молекулой мономера и присоединяется к ней. При этом свободная валентность перемещается на конец молекулы мономера и тем самым приводит к образованию нового радикала. Это и есть стадия инициирования.

Рост цепи. Новый радикал сталкивается с другой молекулой мономера и взаимодействует с ней с образованием нового радикала большего размера,

который затем взаимодействует с очередной молекулой мономера, и т.д. Рост цепи будет продолжаться, пока не произойдет ее обрыв. В промышленном процессе стадия роста цепи обычно занимает несколько секунд. Образовавшаяся цепь содержит по крайней мере 1000 мономерных звеньев. За счет использования специальных катализаторов можно получить полиэтилен, цепи которого содержат до 150 000 повторяющихся звеньев, и вырастают они всего за несколько секунд.

Обрыв цепи. Существует несколько механизмов прекращения роста цепи. Простейший случай - это когда концентрация мономера уже столь низка, что свободнорадикальные цепи димеризуются, т.е. два таких макрорадикала соединяются друг с другом и образуют устойчивую макромолекулу, в которой все валентности заполнены.

Разветвленные полимеры содержат короткие или длинные боковые цепи, которые растут под углом к исходной основной цепи (см. рис. 20.1). Короткие боковые цепи могут быть присоединены специально за счет использования сомономеров, например бутена-1 или гексена-1. Разветвленные полимеры с длинными боковыми цепями обычно образуются в процессах получения полиэтиленов высокого давления. На стадии роста цепи растущий макрорадикал отрывает «внутренний» атом водорода от готовой полимерной цепи. В результате образуется новый макрорадикал со свободной валентностью в том положении, откуда был оторван атом водорода, и от этого места начинается рост новой цепи. Иногда протеканию такой реакции способствуют так называемые агенты передачи цепи, в качестве которых можно использовать изобутан, пропилен и додецилмеркаптан.

Сетчатые полимеры образуются в том случае, когда полимерные цепи соединяются друг с другом в одной или нескольких точках (но не на концах). Поперечные связи возникают, если в процессе участвуют полифункциональные мономеры, - другими словами, если в молекуле мономера имеется более чем два центра, способных образовать связь.

Поэтому одновременно с ростом цепей происходит их сшивание. Добавление специальных веществ также может вызвать сшивание цепей. (В качестве примера можно вспомнить случай, когда Чарльз Гудьир случайно уронил немного серы в сосуд с расплавленным натуральным каучуком. При этом он открыл вулканизацию - сшивание полимерных цепей атомами серы.) Сетчатые полимеры теряют пластичность, которая не появляется снова даже при нагревании, так как их молекулы зафиксированы в определенных положениях химическими связями и не могут смещаться или скользить относительно друг друга.

Длина полимерных молекул, разветвленность цепей и наличие поперечных связей между ними определяются продолжительностью трех стадий процесса. Например, высокая концентрация инициатора приводит к образованию большого числа свободных радикалов. В этом случае значительное число цепей полимера начинает расти одновременно, и концентрация мономера быстро снижается. Таким образом, вскоре происходит обрыв цепи, и образуется полимер с невысокой молекулярной массой (большое число коротких цепей). Свойства такого полимера могут сильно отличаться (как в лучшую, так и в худшую сторону) от свойств полимера с высокой молекулярной массой (небольшое число длинных цепей). Обычно длинные молекулы оказываются более предпочтительными.

Сополимеры. Полимеризация в смеси двух или более бифункциональных мономеров приводит к образованию сополимеров. Зачем это нужно? Полимеры обладают различными свойствами - в зависимости от состава, молекулярной массы, разветвленности, степени кристалличности и т.д. Многие из разработанных сополимеров вобрали в себя лучшие свойства, присущие каждому из мономеров. Например, полистирол - недорогой и прозрачный материал, однако он хрупкий и не обладает достаточной прочностью. Сополимер, который образуется при полимеризации стирола с небольшим количеством акрилонитрила или бутадиена, характеризуется гораздо большей прочностью и ударной вязкостью.

Кроме того, сополимеризация позволяет ввести в полимер определенные функциональные группы, которые легко вступают в дальнейшие реакции. Например, сополимеризация стирола с акрилонитрилом ($\text{CH}_2=\text{CH-CN}$) проходит по двойной связи, а активная цианогруппа (CN) остается в полученном полимере и может участвовать в дальнейших превращениях. Полимерные цепи можно заставить взаимодействовать друг с другом или с другим мономером с образованием сетчатого термореактивного полимера.

Третьей причиной для проведения сополимеризации является кристалличность. Светопроницаемость материала сильно зависит от степени его кристалличности, которая, в свою очередь, может регулироваться сополимеризацией.

Поликонденсация

В реакциях поликонденсации всегда получают сополимеры. Процесс включает химические превращения с участием двух реакционных центров, приводящие к образованию мостиковых связей. Обычно выделяется побочный продукт; как правило, это молекулы небольших размеров (вода, метанол, хлористый водород).

Поскольку для реакции поликонденсации нужны два реакционных центра, ее часто проводят с участием бифункциональных мономеров, т.е. таких, в молекулах которых имеется две одинаковые характерные группы. Примерами бифункциональных мономеров служат терефталевая кислота и этиленгликоль, оба этих вещества изображены на рис.2. Поликонденсация таких мономеров идет как присоединение концов молекул друг к другу с образованием длинных цепей. Реакция, показанная на рис.2, - это «простая» этерификация терефталевой кислоты этиленгликолем, приводящая к образованию полиэтилентерефталата, из которого изготавливают полиэфирное волокно дакрон .

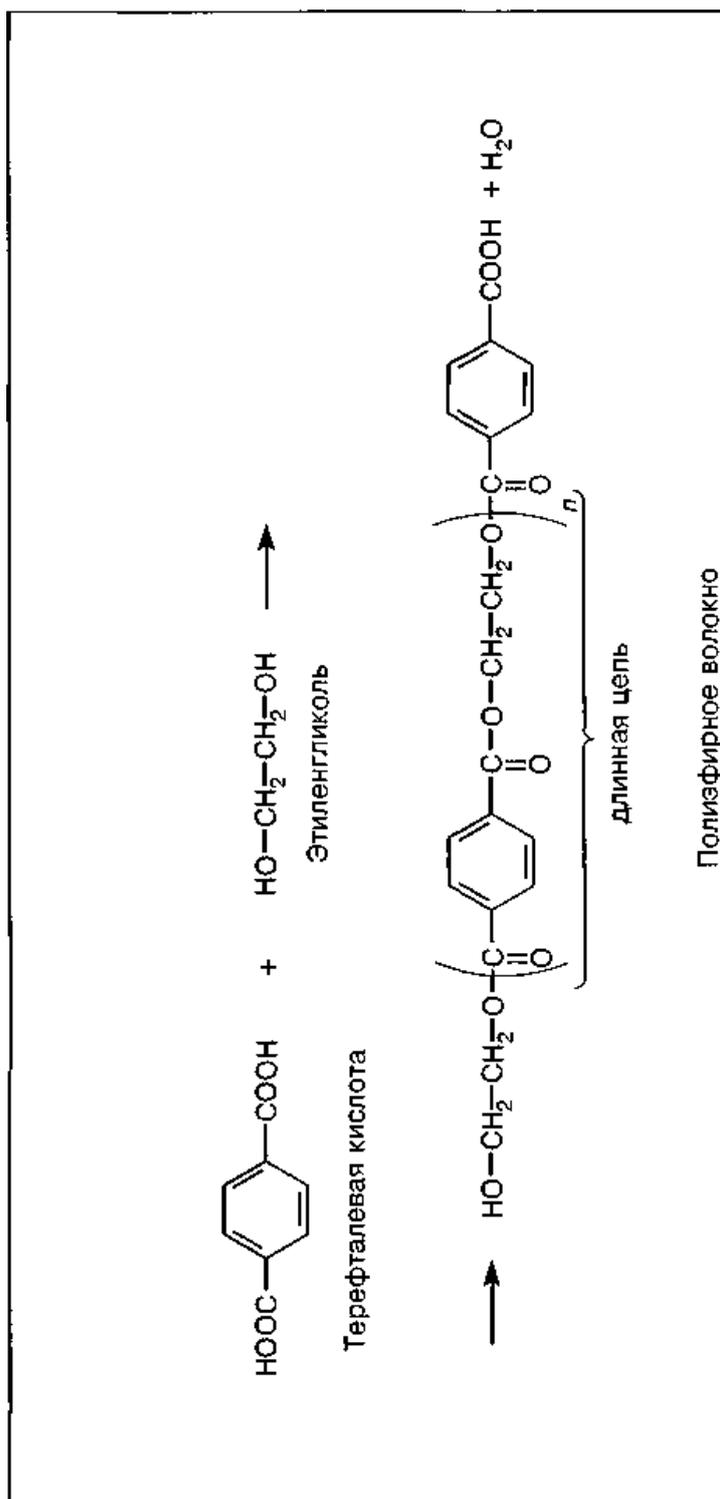


Рис. 2. Поликонденсация.

Для поликонденсации используют большое число бифункциональных мономеров. Некоторые из наиболее предпочтительных для этих целей характерных групп приведены на рис.3. К самым известным полимерам, получаемым поликонденсацией, относятся эпоксидные смолы, нейлон, полиэферы, поликарбонат, полиимиды. Как всегда, имеются исключения.

Например, один из нейлонов - нейлон-6 - получают реакцией раскрытия цикла в капролактаме.

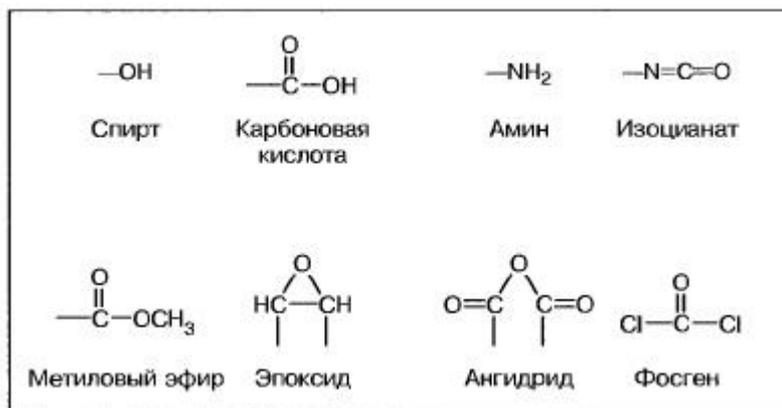


Рис. 3. Характерные группы и мономеры, способные вступать в реакцию поликонденсации.

Способы полимеризации

Промышленное производство большей части полимеров основано на четырех способах проведения полимеризации, у каждого из которых есть свои преимущества. Обычно способ полимеризации выбирают в зависимости от свойств мономера и функционального назначения получаемого полимера.

Полимеризация в массе. Это самый простой способ. Мономеры и инициатор смешивают в реакторе, изображенном на рис.4, и нагревают до необходимой температуры. Процесс в массе пригоден для поликонденсации, так как в этом случае тепловой эффект реакции ниже (выделяется меньше тепла). Этим способом также проводят полимеризацию метилметакрилата с образованием оргстекла и полимеризацию этилена при высоком давлении. Однако прочие процессы полиприсоединения оказываются слишком экзотермическими, и, если не создана эффективная система отвода тепла, реакция стремится «уйти» от оптимальных условий.

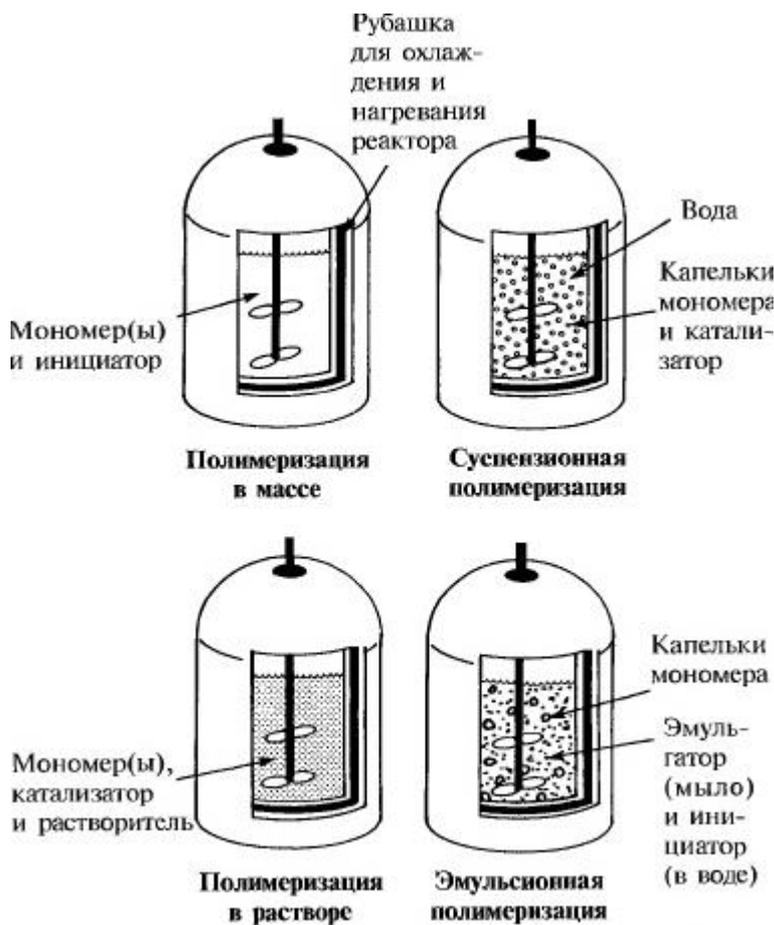


Рис.4. Способы полимеризации.

Полимеризация в растворе. Этот процесс пригоден для высокоэкзотермических реакций. Реакция проводится в избытке растворителя, который поглощает и рассеивает выделяющееся тепло. Кроме того, избыток растворителя препятствует возникновению шлама или пастообразной массы, что иногда случается при полимеризации в массе, когда образуется расплав полимера в мономере. Такой способ полимеризации особенно целесообразен, если в дальнейшем полученный полимер предполагается использовать, например, в виде вододисперсионных покрытий. Однако здесь имеются и проблемы - в частности, бывает трудно полностью удалить остатки растворителя, если это необходимо. То же самое относится и к катализатору, если он применялся. Полимеризация в растворе используется в одном из промышленных процессов получения полиэтилена высокой плотности (низкого давления) и полипропилена.

Суспензионная полимеризация. При таком способе полимеризации мономер и инициатор суспендируют в виде капелек в воде или в другой жидкости. Капельки удерживаются в суспензии за счет интенсивного перемешивания. Иногда в систему добавляют водорастворимый полимер, например метилцеллюлозу, или тонкоизмельченную глину, так как они стабилизируют суспензию и помогают мелким капелькам сохраняться во взвешенном состоянии. По окончании реакции образовавшийся полимер отделяют и высушивают. Такой вариант процесса полимеризации используется в промышленности для получения винильных полимеров, например поливинилхлорида и полистирола.

Эмульсионная полимеризация. В качестве эмульгатора обычно применяют мыло. Наиболее важной особенностью мыла является поведение его молекул на границе воды и масла. Один конец молекулы мыла является *олеофильным* (т.е. стремится к маслу), а другой - *гидрофильным* (т.е. стремится к воде). В системе, содержащей воду и масло, молекулы мыла образуют мицеллы - маленькие структурные единицы, взвешенные в воде. При этом олеофильные «хвосты» молекул направлены внутрь, где они удерживают каплю (маслянистого) мономера, а гидрофильные концы молекул направлены наружу и находятся в водной среде. Полимеризация происходит фактически внутри мицеллы, которая продолжает плавать в воде. Этим методом получают полимеры с очень высокой молекулярной массой - в виде латекса. Эмульсионная полимеризация особенно пригодна для производства полимеров, используемых в составе красок, таких как поливинилацетат.

Свойства полимеров

Основная ценность полимеров заключена в их свойствах. При выборе полимеров технологи оценивают их физические свойства - плотность, предел прочности при растяжении, ударную вязкость, пластичность, индекс расплава, ползучесть (способность к удлинению), модуль упругости,

электрические характеристики, теплопроводность, внешний вид, горючесть и химическую стойкость. Если к этому добавить цену полимера и стоимость его переработки, то мы получим практически все данные, которые нужны технологам, чтобы правильно выбрать полимер для определенной области применения.

В общем случае физические свойства полимера зависят от его кристалличности, молекулярной массы, молекулярно-массового распределения, соотношения линейных и сшитых цепей, химического состава и строения.

Одним из ключевых факторов, влияющих на свойства полимера, является кристалличность. Эту характеристику можно условно оценить по тому, насколько хорошо полимер укладывается в воображаемую трубку, показанную на рис. 20.6. Прямые линейные цепи высококристалличны и легко поместятся в такую трубку. Объемистые группы, скрученные и разветвленные цепи не смогут в нее втиснуться. Такие полимеры являются аморфными - это состояние противоположно кристаллическому. Между полностью аморфными и полностью кристаллическими полимерами существует широкий спектр возможностей.

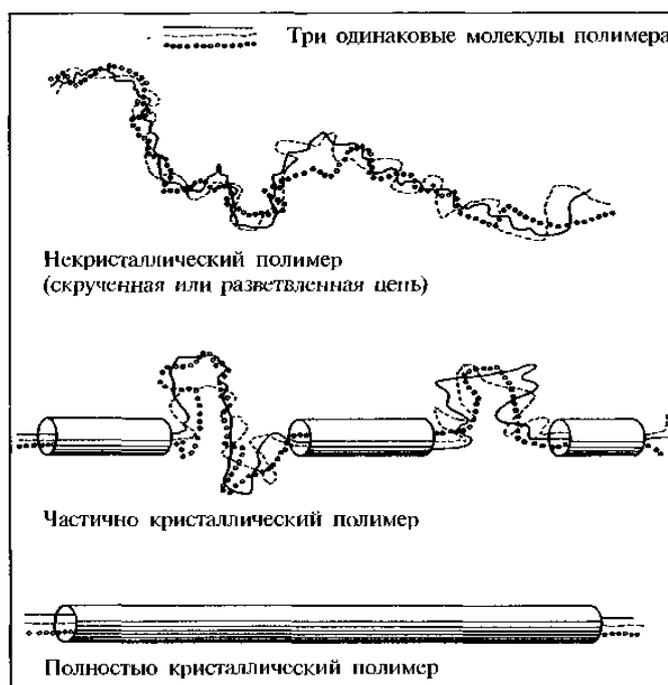


Рис. 5. Степень кристалличности полимеров

Примерами таких «промежуточных» полимеров являются метилметакрилат, полипропилен, полиэтилен низкой плотности, линейный полиэтилен низкой плотности, полиэтилен высокой плотности и нейлон.

При увеличении степени кристалличности полимера обычно возрастает его плотность. Можно сравнить полимеры с макаронными изделиями. Фунт сухих спагетти поместится в меньшую коробку, чем фунт сухих макарон. Спагетти похожи на идеально кристаллическую структуру, а макароны моделируют противоположную ситуацию. Повышение плотности сопровождается увеличением предела прочности при растяжении, температуры размягчения и мутности. При этом удлинение (растяжение) и ударная вязкость уменьшаются. Самое удивительное из этих взаимосвязей - это уменьшение светопропускания при увеличении степени кристалличности полимера. Не стоит напоминать вам о выражении «прозрачный, как кристалл», так как оно имеет полностью противоположный смысл.

Молекулярная масса полимера влияет на вязкость расплава, предел прочности при растяжении, хрупкость при низкой температуре и стойкость к разрыву.

Структура и химический состав полимера также определяют ряд его свойств. Последние обсуждаются ниже.

Термическая стабильность. Наличие боковых цепей, поперечных связей или бензольных колец в «скелете» полимера приводит к повышению температуры плавления. Примерами таких полимеров с более высокими температурами плавления являются полиэтилен, полипропилен, полистирол, нейлон и полиимид.

Динамометрические характеристики (кривые «напряжение-деформация»). Полимеры с линейными цепями обычно бывают достаточно гибкими, они склонны к ползучести и легко растягиваются.

Плотность. Как только молекулы полимеров включают что-нибудь, кроме фрагментов С-Н, их плотность чаще всего повышается. Так, полимеры

можно расположить в порядке увеличения плотности следующим образом: полипропилен, полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, политетрафторэтилен (тефлон, фторопласт).

Горючесть. Присутствие в молекулах полимера атомов хлора, фтора, брома или фосфора уменьшает их горючесть. Термореактивные полимеры более устойчивы к горению, чем термопластичные.

Влагопоглощение. Эта характеристика напрямую зависит от того, из каких атомов состоит полимер. Чем больше влагопоглощение полимера, тем сильнее его усадка; влагопоглощение также оказывает неблагоприятное влияние на прочность, жесткость и электрические характеристики полимера.

Мы рассмотрели полимеры только в общем виде. Особенности полиэтилена низкой и высокой плотности, полипропилена, поливинилхлорида и полистирола будут обсуждаться в следующей главе, а смолы и волокна - в последней.

Резюме

Полимеры - это высокомолекулярные соединения, которые образуются в результате связывания сотен тысяч молекул друг с другом. Эти молекулы (обычно одного или двух каких-либо нефтехимических продуктов) называются мономерами.

Полимеры в основном относятся к одному из двух типов:

- термопластичные полимеры (термопласты); они растворимы, их можно неоднократно размягчать, подвергать формованию и экструзии;
- термореактивные полимеры; они затвердевают раз и навсегда, после чего их уже нельзя формовать, они не плавятся и не растворяются.

Термопласты обычно состоят из длинноцепных, линейных и двумерных молекул, а термореактивные полимеры - это, как правило, трехмерные структуры, в которых длинные цепи соединены поперечными связями.

Полимеры получают с помощью химических реакций двух типов:

— реакцией полиприсоединения, в ходе которой мономеры присоединяются друг к другу концами молекул (например, так получают полиэтилен и полистирол);

— реакцией поликонденсации с использованием двух или более видов мономеров, в результате которой образуются сополимеры. Реакция идет с участием двух реакционных центров каждой молекулы мономера, при этом всегда выделяется какой-либо низкомолекулярный побочный продукт, такой как вода или хлористый водород. Примером является реакция этиленгликоля и терефталевой кислоты, приводящая к образованию полиэтилентерефталата (полиэфирное волокно).

Свойства полимеров очень разнообразны, поэтому для каждой области применения подбирают подходящий полимер. При этом рассматривают такие характеристики полимеров, как плотность, предел прочности при растяжении, ударная вязкость, жесткость, индекс расплава, ползучесть, эластичность, термическая и химическая стабильность, электрические свойства, горючесть и цена.