

М.В. Шишонок

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Утверждено
Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебника для студентов
учреждений высшего образования
по группе специальностей «Химия»
и специальностям «Производство изделий
из композиционных материалов»,
«Производство и переработка полимерных материалов»



Минск
«Адукацыя і выхаванне»
2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	7
РАЗДЕЛ I. СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ	9
ГЛАВА 1. КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ	10
1.1. Значимость структурной модификации полимеров	10
1.2. Классификация процессов модификации.....	11
1.3. Переходы клубок ↔ стержень.....	16
1.4. Переходы стержень ↔ глобула.....	19
1.5. Переходы клубок ↔ глобула и стержень ↔ складчатая цепь	24
Гидрофобная гидратация.....	25
Дегидратация.....	26
Гидрофобное взаимодействие	27
Превращение тепловой энергии в механическую работу	28
1.6. Конформационные переходы биополимеров и их аналогов	30
Концепция Урри	30
Изотермическое превращение химической энергии в механическую работу	34
ГЛАВА 2. МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ	39
2.1. Переходы изотропная морфология → анизотропная морфология.....	39
Способы ориентации	40
Ориентация в жидкокристаллическом состоянии	40
Модификация полимера в расплаве	44
Ориентационная кристаллизация	45
Модификация полимера в растворе.....	46
Структурная неоднородность полимеров	50
Количественные параметры ориентации	51
Практическая значимость ориентации	52
Регистрация ориентированной структуры.....	54
Аксиальная текстура	57
Плоскостная текстура	58
Модификация полимера в твердом состоянии.....	59
Модификация электропроводящих полимеров	63
2.2. Создание фибриллярно-пористой морфологии	70
Крейзинг.....	70
Получение нанокомпозитов с крейзованной матрицей	73

2.3. Переходы фибриллярная морфология → микрокристаллическая морфология	76
Выделение микрокристаллов	76
Микрокристаллическая структура	78
Свойства и применение микрокристаллов	81
ГЛАВА 3. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ	86
3.1. Аморфизация	86
Аморфизация целлюлозы оксидом азота(IV)	88
Аморфизация целлюлозы смесью оксид азота(IV) / уксусная кислота	98
Прикладное значение аморфизации	104
Аморфизация посредством механической энергии	104
3.2. Полиморфные переходы	110
Полиморфный переход целлюлоза I → целлюлоза II	112
Полиморфный переход целлюлоза I → целлюлоза III	117
Полиморфный переход целлюлоза I → целлюлоза IV	119
3.3. Сочетание полиморфных и морфологических переходов	121
ГЛАВА 4. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ	127
4.1. Пластификация	128
Исторический экскурс	129
Задачи пластификации	130
Физико-химическая суть пластификации	131
Количественные характеристики пластификации	132
Классификация процессов пластификации	140
Естественная пластификация	141
Искусственная пластификация	142
Молекулярная пластификация	143
Внутримолекулярная пластификация	146
Структурная пластификация	148
РАЗДЕЛ II. ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ	150
ГЛАВА 5. АКТИВАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ	151
5.1. Надмолекулярные эффекты	151
Внедрение реагентов в аморфные зоны	153
5.2. Активация посредством межкристаллитного набухания	155
Развитие капиллярно-пористой системы	155
Расстекловывание	155
Активация в процессах ацилирования	158
Количественные характеристики продуктов химической модификации	160
5.3. Активация посредством ограниченного внутрикристаллитного набухания	161
Активация посредством образования соединений включения	162
5.4. Активация посредством неограниченного набухания	175
Гомогенное хлорирование	175
Гомогенная переэтерификация	177

Гомогенная этерификация	182
Гомогенное карбанилирование	183
Гомогенное алкилирование	184
ГЛАВА 6. МОДИФИКАЦИЯ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	186
6.1. Классификация процессов полимеризации	186
6.2. Контролируемый синтез, структура, свойства и применение дендримеров.....	187
Ступенчатая полимеризация	189
Структура дендримеров	191
Свойства дендримеров.....	193
Получение нанокомпозитов с дендримерной матрицей.....	193
6.3. Модификация в процессе привитой сополимеризации	196
Прививка линейных цепей.....	197
Прививка сверхразветвленных цепей	201
6.4. Модификация в процессе блоксополимеризации	210
«Живая» гомополимеризация.....	211
«Живая» диблоксополимеризация	212
6.5. Модификация в процессе получения нанокомпозитов.....	215
Модификация силикатных наполнителей.....	215
Модификация в процессе радикальной полимеризации	217
Получение углеродных наполнителей	218
Модификация в процессе стереоспецифической полимеризации.....	221
ГЛАВА 7. МЕЖМАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ	224
7.1. Сшивание	224
Значимость перехода линейная цепь → сетка.....	224
Классификация процессов сшивания	226
Вулканизация	226
Структура вулканизатов.....	229
Свойства вулканизатов	230
7.2. Интерполимерные реакции.....	231
Интерполимерные реакции с образованием ковалентных сшивок.....	232
Интерполимерное комплексобразование	235
7.3. Номенклатура макромолекулярных ансамблей	235
Номенклатура полимерных смесей и сеток	235
Номенклатура полимер-полимерных комплексов.....	236
7.4. Значимость интерполимерных реакций	236
7.5. Кооперативный характер интерполимерного комплексобразования	237
Эффект застежки	238
Реакции, протекающие благодаря кооперативному взаимодействию	239
Глубина реакции	240
7.6. Классификация полимер-полимерных комплексов.....	241
Стереоконплексы	242
Комплексы с переносом заряда.....	243
Комплексы за счет водородных связей	243

Полиэлектролитные комплексы	245
История полиэлектролитных комплексов.....	252
Нестехиометрические полиэлектролитные комплексы.....	253
7.7. Интерполиэлектролитные реакции	256
Регистрация реакции	257
ГЛАВА 8. ПРИМЕНЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ.....	260
8.1. Связывание дисперсных материалов	260
Ликвидация последствий техногенных аварий	260
Использование полимерных отходов.....	263
Повышение плодородия почв	270
Аккумуляция наночастиц.....	270
Достоинства ПЭК как связующих	270
8.2. Получение гемосовместимых эндопротезов.....	270
Ионная иммобилизация гепарина	271
Ковалентная иммобилизация гепарина.....	275
8.3. Флокуляция.....	277
8.4. Модификация мембран полиэлектролитными комплексами	278
8.5. Капсулирование	280
Микрокапсулирование	281
Наноканпулирование	284
8.6. Получение нанокомпозитов с интерполимерной матрицей.....	286
Интерполимерное комплексообразование	286
Интерполимерная реакция с образованием ковалентных сшивок.....	287
Хемосорбция ионов металлов	288
Восстановление ионов металлов	289
8.7. Применение полиплексов	290
Выделение ДНК	290
Доставка нуклеиновых кислот	292
8.8. Применение дендриплексов.....	294
Доставка ДНК	294
Доставка РНК	294
ПРИЛОЖЕНИЯ	300
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ	301
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. НАЗВАНИЯ И ФОРМУЛЫ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ	311
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. ОСНОВНЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ВЫРАЖЕНИЯ	327