
ЭНЦИКЛОПЕДИЯ ПОЛИМЕРОВ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. А. КАБАНОВ (главный редактор), М. С. АКУТИН, Н. Ф. БАКЕЕВ,
Е. В. ВОНСКИЙ (ответственный секретарь), В. Ф. ЕВСТРАТОВ, Н. С. ЕНИ-
КОЛОПЯН, В. В. КОРШАК, М. М. КОТОН, Б. А. КРЕНЦЕЛЬ, А. Б. ПАК-
ШВЕР, В. С. СМИРНОВ, Г. Л. СЛОНИМСКИЙ (зам. главного редактора),
С. Я. ФРЕНКЕЛЬ, С. В. ЯКУБОВИЧ.

2

Л — Полинозные волокна

ИЗДАТЕЛЬСТВО «СОВЕТСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ»

РЕДАКТОРЫ ОТДЕЛОВ ЭНЦИКЛОПЕДИИ ПОЛИМЕРОВ

Полимеризационные процессы. Члены редколлегии: член-корр. АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН, член-корр. АН СССР В. А. КАБАНОВ. Редакторы-консультанты: канд. химич. наук А. А. АРЕСТ-ЯКУБОВИЧ, доктор химич. наук Б. Л. ЕРУСАЛИМСКИЙ, доктор химич. наук В. П. ЗУБОВ, доктор химич. наук Н. А. ПЛАТЭ.

Поликонденсационные процессы. Член редколлегии член-корр. АН СССР В. В. КОРШАК. Редакторы-консультанты: канд. химич. наук П. М. ВАЛЕЦКИЙ, канд. химич. наук В. А. ВАСНЕВ, доктор химич. наук Л. Б. СОКОЛОВ.

Физика и физико-химия полимеров. Члены редколлегии: доктор химич. наук Н. Ф. БАКЕЕВ, доктор химич. наук Г. Л. СЛОНИМСКИЙ, доктор физ.-мат. наук С. Я. ФРЕНКЕЛЬ. Редакторы-консультанты: канд. физ.-мат. наук Ал. Ал. БЕРЛИН, канд. химич. наук А. Б. ЗЕЗИН, доктор физ.-мат. наук А. Я. МАЛКИН, канд. химич. наук Э. Ф. ОЛЕЙНИК, доктор физ.-мат. наук С. Б. РАТНЕР, канд. химич. наук Л. А. ШИЦ.

Индивидуальные полимеры и их классы, мономеры. Члены редколлегии: член-корр. АН СССР М. М. КОТОН, доктор химич. наук В. А. КРЕНЦЕЛЬ. Редакторы-консультанты: доктор химич. наук А. А. ЖДАНОВ, доктор химич. наук К. С. МИНСКЕР, канд. технич. наук М. В. ПРОКОФЬЕВА, канд. химич. наук Е. Ф. РАЗВODOВСКИЙ, канд. химич. наук В. П. ШИБАЕВ.

Пластмассы. Члены редколлегии: доктор технич. наук М. С. АКУТИН, канд. химич. наук В. С. СМИРНОВ. Редакторы-консультанты: канд. химич. наук А. Б. ДАВЫДОВ, канд. химич. наук В. В. КОВРИГА, доктор химич. наук П. В. КОЗЛОВ, канд. технич. наук А. А. ПЕШЕХОНОВ, доктор химич. наук Е. Б. ТРОСТЯНСКАЯ.

Каучуки и резины. Член редколлегии член-корр. АН СССР В. Ф. ЕВСТРАТОВ. Редактор-консультант доктор технич. наук А. И. ЛУКОМСКАЯ.

Лакрасочные материалы. Член редколлегии доктор химич. наук С. В. ЯКУБОВИЧ. Редактор-консультант канд. технич. наук М. М. ГОЛЬДБЕРГ.

Химические волокна. Член редколлегии доктор технич. наук А. Б. ПАКШВЕР.

Переработка полимерных материалов. Член редколлегии доктор технич. наук М. С. АКУТИН. Редакторы-консультанты: канд. технич. наук В. К. ЗАВГОРОДНИЙ, канд. химич. наук М. Л. КЕРБЕР, доктор технич. наук Р. В. ТОРНЕР.

РЕДАКЦИЯ

Заведующий редакцией В. М. САХАРОВ; научные редакторы: канд. химич. наук Е. В. ВОНСКИЙ, Э. С. ДРАГУНОВ, Н. А. ДУБРОВСКАЯ, Р. Я. ПЕСЧАНСКАЯ, Л. С. СОЛОДКИН; младшие редакторы: А. А. МЕРКУЛОВА, В. А. СОЛОМЕННИКОВА.

Редактор-библиограф Е. И. ЖАРОВА
Художественный редактор И. П. САХАРОВА
Технический редактор Г. В. СМИРНОВА
Указатель составил А. В. ДМИТРИЕВ

1034098

Л

ЛАВСАН — см. *Полиэфирные волокна.*

ЛАКИ И ЭМАЛИ (varnishes and enamels, Lacke und Emailen, vernis et émaux). Л а к и (Л.) — р-ры природных или синтетич. *пленкообразующих веществ* (пленкообразователей) в органич. растворителях. Э м а л и (Э.), или э м а л е в ы е к р а с к и, — суспензии пигментов (иногда в смеси с наполнителями) в Л. После нанесения тонким слоем на подложку и высыхания Л. образуют прозрачные, Э. — непрозрачные *лакообразующие покрытия*. В зависимости от вида пленкообразующего различают масляные, алкидные, кремнийорганические, полиэфирные, полиуретановые, полиакриловые, хлоркаучуковые и др. Л. и Э.

Состав. Л. и Э. содержат нелетучие и летучие компоненты. К нелетучим относятся пленкообразующие, пигменты, наполнители, сиккативы, отвердители, пластификаторы, стабилизаторы, поверхностно-активные вещества и др. Летучие компоненты Л. и Э. — растворители и разбавители.

Пленкообразующие вещества — основные компоненты любого лакокрасочного материала, которые после высыхания слоя Л. или Э. создают на окрашиваемой поверхности прочное лакокрасочное покрытие и обуславливают его адгезию к подложке. В Э. пленкообразующие, кроме того, смачивают и прочно удерживают частицы пигментов и наполнителей. Большинство пленкообразующих — олигомеры, переходящие в высокомолекулярные продукты в процессе пленкообразования (превращаемые, или терморезактивные, пленкообразующие). В нек-рых случаях они м. б. высокомолекулярными продуктами, не претерпевающими при пленкообразовании химич. изменений (непревращаемые, или термопластичные, пленкообразующие). К непревращаемым пленкообразующим относятся эфиры целлюлозы (см. *Эфиры целлюлозные лаки и эмали*), битумы (см. *Битумные лаки и эмали*), перхлорвиниловые смолы (см. *Перхлорвиниловые лаки и эмали*) и др.; к превращаемым — высыхающие масла (см. *Масла растительные*), алкидные смолы (см. *Алкидные лаки и эмали*), ненасыщенные полиэфирные (см. *Полиэфирные лаки и эмали*), полиуретаны (см. *Полиуретановые лаки и эмали*) и др. См. также *Пленкообразующие вещества*.

Пигменты придают Э. цвет и искривленность, т. е. способность перекрывать цвет подложки (делать ее невидимой). При изготовлении Э. используют гл. обр. неорганич. пигменты (TiO_2 , ZnO , литопон, Fe_2O_3 и др.). Применяют также органич. пигменты (голубой и зеленый фталоцианиновые и др.). В Л. иногда входят растворимые органич. красители, к-рые позволяют сохранить прозрачность окрашенной пленки. Тип пигмента, а также количественное соотношение между пленкообразующим и пигментом оказывают существенное влияние на важнейшие свойства лакокрасочных покрытий — свето-, атмосферо- и влагостойкость, антикоррозийные свойства и др. Важной характеристикой является критич. объемная концентрация пигмента, вблизи к-рой происходит скачкообразное изменение нек-рых свойств лакокрасочного покрытия. См. также *Пигменты лакокрасочных материалов, Красители*.

Наполнители и вводят в состав Э. гл. обр. для улучшения их малярно-технич. свойств, повышения

прочности, влаго-, свето-, термостойкости и др. эксплуатационных свойств покрытий, а также для экономии пигментов. Наполнителями служат неорганич. тонкодисперсные природные (мел, слюда, тальк, каолин) и синтетич. (окись алюминия, карбонат бария и др.) продукты. См. также *Наполнители лакокрасочных материалов*.

Пластификаторы улучшают технологические свойства лакокрасочного материала и расширяют интервал *высокоэластического состояния* лакокрасочного покрытия. Кол-во пластификатора может в зависимости от природы пленкообразующего, содержания пигмента и наполнителя изменяться в пределах 5—40% (от массы пленкообразующего). Пластификаторами Л. и Э. служат сложные эфиры (фталаты, себацаты, фосфаты), невысыхающее старое масло, невысыхающие *алкидные смолы*, а также хлорпарафин (при получении химстойких покрытий). См. также *Пластификаторы*.

Сиккативы ускоряют высыхание Л. и Э. на основе растительных масел. Сиккативы представляют собой линолеаты, резинаты, нафтенаты, октоаты Co , Mn , Pb , реже Zn , Ca и др. В состав лакокрасочного материала часто вводят одновременно соли двух или трех металлов, что дает синергич. эффект. Количество сиккатива в Л. и Э. строго лимитируется, т. к. с повышением его концентрации ускоряется старение покрытий. См. также *Сиккативы, Олифы*.

Стабилизаторы замедляют окисление, деструкцию и др. превращения пленкообразующих, приводящие к ухудшению свойств как самих Л. и Э., так и покрытий. Замещенные фенолы, *n*-аминофенол и др. стабилизаторы препятствуют образованию пленки окисленного продукта на поверхности Л. и Э. при их хранении; эпоксидированные масла связывают HCl , отщепляющийся при нагревании и действии УФ-света на Л. и Э. на основе хлорсодержащих пленкообразующих и ускоряющий их деструкцию (см., напр., *Винилхлорида полимеры*), и т. д. Стабилизатор не должен замедлять пленкообразование и изменять цвет пленки. См. также *Антиоксиданты, Светостабилизаторы*.

Растворителями служат органич. жидкости, к-рые не вызывают химич. превращений пленкообразующего и испаряются в процессе пленкообразования. В зависимости от темп-ры кипения различают низко- (ниже 100°C), средне- (100 — 150°C) и высококипящие (до 250°C) растворители. Многие лакокрасочные материалы содержат смеси нескольких растворителей (иногда с добавкой нерастворителя, или разбавителя). Составом смесей растворителей и разбавителей, зависящим от природы пленкообразующего, атмосферных условий и способов нанесения, определяются важнейшие технологич. свойства Л. и Э. — вязкость, длительность сушки и др. См. также *Растворители лакокрасочных материалов*.

Прочие компоненты. В состав Л. и Э. вводят матурирующие агенты (напр., воски, алюминиевые соли жирных к-т или к-т канифоли); *поверхностно-активные вещества* (напр., алифатич. амины с длинной углеводородной цепью), к-рые облегчают смачивание пигментов при получении Э. (см. *Краски*) и препятствуют осаждению пигментов из Э. при их хранении.

При введении специальных добавок, напр. бентонита или тонкодисперсной двуокиси кремния (*аэросилл*), образуются обратимые коагуляционные (тиксотропные) структуры, благодаря которым лакокрасочный материал утрачивает текучесть и удерживается на вертикальных поверхностях. Такие материалы называются тиксотропными.

Пленкообразование. Высыхание слоя Л. и Э. на подложке возможно в результате: 1) чисто физического процесса улетучивания растворителя (достоинство таких материалов — быстрое высыхание при комнатной температуре); 2) химического превращения пленкообразующего, к-рое может сопровождаться испарением растворителя.

Пленкообразование в результате улетучивания растворителя происходит в три стадии: 1) кратковременное испарение растворителя из верхних слоев покрытия, сопровождающееся повышением концентрации и, следовательно, вязкости лакокрасочного материала; 2) более продолжительная диффузия растворителя из нижнего слоя покрытия к поверхности; 3) длительная (10—15 *сут*) испарение остатков растворителя из практически высохшей пленки. Испарение обуславливает понижение темп-ры лакокрасочного материала и, следовательно, возможность конденсации влаги на поверхности еще не высохшей пленки. Это нежелательное явление м. б. устранено введением в состав Л. и Э. высококипящих соединений (бутил- или амилацетата, циклогексана, бутилового спирта и др.). Формирование пленки происходит вследствие сближения макромолекул пленкообразующего и их физич. взаимодействия, определяющего когезионную прочность пленки (см. *Когезия*). Возникающие при формировании пленки внутренние напряжения могут вызывать ее растрескивание или даже отслаивание от подложки. Пластификация пленки позволяет устранить это нежелательное явление.

Пленкообразование в следствии химических превращений м. б. обусловлено двумя процессами: полимеризацией и поликонденсацией. Так, пленкообразование в Л. и Э. на основе высыхающих масел или высыхающих алкидных смол происходит в результате окислительной полимеризации пленкообразующего. Полиэфирные лаки и эмали высыхают в результате сополимеризации полиалкиленгликольмалепнатов (фумаратов) со стиролом или с др. мономерами (в этих Л. и Э. мономеры служат одновременно и растворителями).

Высыхание феноло-альдегидных лаков и эмалей обусловлено поликонденсацией пленкообразующего после испарения растворителя, высыхание полиуретановых лаков и эмалей — поликонденсацией диизоцианатов и соединений с подвижными атомами водорода, напр. гликолей или олигоэфиров. Л. и Э., содержащие *отвердители* или инициаторы сополимеризации, обладают, как правило, низкой *жизнеспособностью*. Поэтому указанные компоненты вводят в Л. и Э. обычно непосредственно перед их нанесением.

Применение. Л. и Э. — важнейшие промышленные продукты, применяемые практически во всех отраслях народного хозяйства, а также в быту. Л. и Э. используют для получения защитных и декоративных покрытий по металлу, дереву, пластмассам и др. Важные области применения Л. — приготвление эмалей, *грунтовок*, *шпатлевок*, а также пропитка электроизоляционных обмоток. Наиболее широко как в СССР, так и за рубежом применяют алкидные Л. и Э., что объясняется доступностью и сравнительной дешевой исходного сырья, хорошими технологическими свойствами этих материалов, а также возможностью их модификации.

Основные тенденции развития производства лакокрасочных материалов: 1) замена природных пленкообра-

зующих синтетическими; 2) сокращение потребления *органич. растворителей* в результате применения водорастворимых пленкообразующих (см., напр., *Водорастворяемые грунтовки и эмали*, *Полиакриловые лаки и эмали*); 3) расширение применения полиуретановых, эпоксидных, кремнийорганических пленкообразующих, на основе к-рых получают покрытия, обладающие ценными специальными свойствами. О методах испытаний Л. и Э. см. *Испытания лакокрасочных материалов и покрытий*, о методах нанесения — *Лакокрасочные покрытия*.

Лит.: Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, 2 изд., Л., 1955; Лакокрасочные материалы, Справочник, под ред. И. Н. Сапгира, М., 1961; Гольдберг В. М., Материалы для лакокрасочных покрытий, М., 1972; Справочник по лакокрасочным покрытиям в машиностроении, под ред. М. М. Гольдберга, 2 изд., М., 1974; Шмелетъев Г., Рабата Г., Химия лаков, красок и пигментов, [пер. с франц.], т. 2, М., 1962; Лакокрасочные покрытия, под ред. Х. В. Четфила, пер. с англ., М., 1968.

В. В. Чеботаревский.

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ (paint materials, Anstrichstoffe, peintures et vernis) — жидкие или пастообразные составы, к-рые при нанесении тонким слоем на твердую подложку высыхают с образованием пленки (*лакокрасочного покрытия*), удерживаемой на поверхности силами *адгезии*. К Л. м. относятся лаки (см. *Лаки и эмали*), краски, *грунтовки*, *шпатлевки*.

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ (paint coatings, Anstrichüberzüge, revêtements de peintures et vernis).

Содержание:

Строение покрытий	13
Подготовка поверхности	13
Методы нанесения лакокрасочного материала	17
Сушка покрытий	22
Отделочные работы	24

Лакокрасочные покрытия — покрытия, к-рые образуются в результате пленкообразования (высыхания) *лакокрасочных материалов*, нанесенных на поверхность изделий, зданий, сооружений. Основное назначение Л. п. — защита металлов и неметаллич. материалов (дерева, бетона, пластмасс и др.) от разрушения (коррозии) под действием внешней среды и придание поверхности изделий требуемого внешнего вида. См. также *Защитные лакокрасочные покрытия*, *Декоративные лакокрасочные покрытия*, *Лакокрасочные покрытия по дереву*, *Лакокрасочные покрытия по пластмассам*.

По стойкости в различных условиях эксплуатации различают атмосферостойкие Л. п. (см. *Атмосферостойкость*), бензо- и маслостойкие лакокрасочные покрытия, водостойкие лакокрасочные покрытия, термостойкие лакокрасочные покрытия, химстойкие лакокрасочные покрытия, электроизоляционные лакокрасочные покрытия. В особую группу выделяют покрытия специального назначения, напр. противодействующие обрастанию морскими организмами (см. *Необрастающие лакокрасочные покрытия*), антимикробные полимерные покрытия, флуоресцентные и фосфоресцентные (см. *Светящиеся лакокрасочные покрытия*), сигнализирующие о достижении температурного предела процесса (см. *Термоиндикаторные лакокрасочные покрытия*), регулирующие темп-ру (см. *Терморегулирующие лакокрасочные покрытия*), а также стойкие к механическим воздействиям и др.

Л. п. могут быть прозрачными и непрозрачными (укрывистыми); прозрачные получают при нанесении лаков (см. *Лаки и эмали*), укрывистые — при нанесении *грунтовок*, *шпатлевок*, красок (в том числе и эмалей). В большинстве случаев наносят укрывистые Л. п.; прозрачные применяют преимущественно для деревянных изделий и заготовок из листового металла, деталей электро- и радиотехнич. назначения.

Строение покрытий

Толщина Л. п. составляет обычно 60—100 мкм, иногда — ок. 300 мкм. Лакокрасочные материалы наносят, как правило, несколькими слоями толщиной 10—25 мкм и сушат после нанесения каждого слоя. Необходимость нанесения нескольких слоев обусловлена во многих случаях невозможностью получить Л. п. с хорошими защитными свойствами, т. к. при нанесении одного утолщенного слоя затрудняются улетучивание растворителя и др. процессы пленкообразования и может получиться Л. п. с подтеками и наплывами. Слой толщиной ~350 мкм м. б. нанесены густые шпатлевки, тиксотропные лаки и эмали, а также материалы, содержащие реакционноспособные растворители, напр. *полиэфирные лаки и эмали*.

Во многих случаях отдельные функции Л. п. выполняют различные его слои, для к-рых выбирают соответствующие материалы. Нижние слои (*грунтово-чн ы е*) обеспечивают прочное сцепление с подложкой и антикоррозионную стойкость Л. п. и при необходимости заполняют также поры подложки. Для их получения применяют грунтовки, к-рые наносят одним или двумя слоями.

Верхние слои Л. п. (*покровн ы е*) сообщают поверхности нужные декоративные свойства, укрывистость и стойкость к действию внешней среды. Число покровных слоев обычно бывает не менее двух, а иногда достигает пяти—восьми (напр., в химстойких Л. п.). Для нанесения покровных слоев используют гл. обр. краски. Верхний слой краски иногда покрывают слоем лака, придающим Л. п. блеск или матовость.

Между грунтовыми и покровными слоями иногда наносят промежуточные слои различного назначения, напр. для выравнивания поверхности и заделки сварных и заклепочных швов (*шпатлевочн ы е*), для предотвращения набухания грунтового или др. ранее нанесенного слоя в растворителе, содержащемся в покровной краске. В зависимости от типа лакокрасочного материала операции нанесения отдельных слоев наз. соответственно грунтованием, шпатлеванием, окрашиванием, лакированием.

Отдельные слои Л. п. должны быть окрашены в разные цвета, т. к. в противном случае трудно отличить их друг от друга при получении Л. п., его разрушении во время эксплуатации, а также при ремонте. В то же время цвета слоев не должны быть резко контрастными во избежание увеличения числа слоев Л. п., необходимых для достижения укрывистости.

Подготовка поверхности

Для обеспечения прочной адгезии Л. п. к подложке необходима очистка окрашиваемой поверхности, а также придание ей шероховатости глубиной 1—10 мкм. Очистку осуществляют механич. и химич. способами. Первые в большинстве случаев менее производительны, однако, в отличие от химических, не связаны с последующей промывкой водой и горячей сушкой поверхности.

Технология подготовки поверхности под окраску включает, помимо очистки, получение фосфатных, оксидных или металлч. подслоев, что повышает адгезию лакокрасочного материала к поверхности и защитные свойства Л. п.

Механическая очистка. При очистке механич. инструментом, к-рая в 5 и более раз производительнее ручной (стальными шпателями, скребками, зубилами, молотками, металлч. щетками), применяют легкие и компактные машинки типа пневматич. молотков и дрейел и электрич. дрейел. Первые исключают опасность пожаров и возможность поражения током, более пригодны для использования во влажной среде, при высокой температуре, но менее

экономичны, чем электрические. Рабочей частью машинок могут служить бойки молотков, шарошки, абразивные круги, щетки (металлич., из капрона и др.). Инструмент надевают непосредственно на вал электрич. или пневматич. двигателя или (в тех случаях, когда двигатель нельзя поместить у рабочего места) на конец гибкого вала, соединенного с двигателем. Недостатки машинок — невозможность обработки углублений, зазоров, а также быстрый износ рабочего инструмента. Повышенной износостойкостью обладают жесткие металлч. щетки нового типа, т. наз. иглофрезы. Проволоки иглофрезы, собранные в пакеты, с одного конца опрессованы и сварены вместе, а с другого могут отклоняться при работе на очень небольшой угол, образуя своеобразные полужесткие микрофрезы. При чередовании направления вращения иглофрезы самозатачивается. Срок службы иглофрез 200—300 ч (обычных металлч. щеток — 10—12 ч). Они пригодны для удаления толстых слоев окислы.

Мелкие детали можно очищать во вращающихся барабанах (т. наз. *галтовка*), к-рые загружают на 80—85% их объема. Для ускорения очистки в барабан загружают также звездочки из белого чугуна, рубленую проволоку или др. Производительность галтовки повышается в 2—3 раза в случае применения вибрационных барабанов.

При гидроабразивной (*гидропескоструйной*) очистке поверхность обрабатывают струей водной суспензии абразива (кварцевого песка, молотого гранита). Во избежание коррозии очищаемой поверхности в суспензию добавляют пассиватор (NaNO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) или после очистки промывают деталь р-ром пассиватора. Производительность гидропескоструйной очистки в 2—3 раза выше, чем очистки механизированным инструментом. Недостатки способа — сильное загрязнение смежных необрабатываемых поверхностей и необходимость последующей промывки и сушки изделия.

Окрашиваемые изделия можно очищать также металлч. дробью (0,5—0,8 мм) или песком (0,3—2,5 мм), к-рые подаются струей сжатого воздуха. При этом поверхность приобретает микрошероховатость, обеспечивающую лучшую адгезию Л. п., чем при использовании др. способов очистки. Дробеструйную очистку применяют для изделий с толщиной стенок не менее 3 мм. Изделия из черных металлов очищают чугунной и стальной дробью или песком, изделия из цветных металлов — алюминиевой и латунной дробью или алюминиевым песком. Иногда при очистке изделий из цветных металлов взамен дроби или песка применяют гранулят из скорлупы грецких орехов или фруктовых косточек с частицами размером 0,5—1,0 мм. Обработанные поверхности рекомендуются грунтовать во избежание их коррозии на воздухе.

Очистку металлч. дробью или песком осуществляют в камерах, снабженных вытяжными устройствами, фильтрами и уловителями пыли, песка, дроби. Усовершенствованные аппараты снабжены устройствами для отсасывания отработанного абразива, его воздушной сепарации и системой подачи в аппарат для повторного использования. Мелкие изделия очищают в дробе- или пескоструйных барабанах.

Дробеметная очистка осуществляется под действием крупной дроби или стальной рубленой проволоки, выбрасываемой на поверхность изделий лопатками ротора дробеметного аппарата. Частота вращения ротора 2000—2500 об/мин, скорость, с к-рой выбрасывается дробь, — 50—70 м/сек. С помощью дробеметных установок очищают изделия с толщиной стенок не менее 5 мм. Очищенные изделия после обдувки воздухом по возможности быстро грунтуют. Крупные и средние изделия чаще всего очищают в камерах непрерывного действия, оборудованных вытяжной вен-

тияцией, транспортерами для загрузки и возврата обработанной дробы, приспособлениями для транспортировки изделий. Мелкие изделия очищают в дробеметных барабанах. Из механич. способов очистки дробеметный — наиболее производительный, экономичный и, кроме того, он не вызывает сильного пылеобразования. Недостатки способа — быстрый износ узлов аппарата и, прежде всего, лопаток ротора, а также шум при работе.

Химическая очистка. Способы химич. очистки поверхности включают операции обезжиривания и травления.

При щелочном обезжиривании в стационарных ваннах применяют водные р-ры NaOH, а также Na_2CO_3 , Na_3PO_4 или смесей этих солей. Смесей солей, в отличие от щелочи, не разрушают металлы с амфотерными свойствами (напр., алюминий и его сплавы) и дольше сохраняют щелочность р-ра на нужном уровне. В р-р добавляют эмульгаторы — мыло, жидкое стекло или неионогенные *поверхностно-активные вещества* типа ОП-7 или ОП-10. Оптимальные результаты получают при концентрации р-ра 50—150 г/л, темп-ре 70—90 °С, продолжительности обработки 5—20 мин. Р-р омыляет растительные и животные жиры и эмульгирует нефтяные масла. Остатки щелочи удаляют промывкой горячей и холодной водой. Во избежание отложения на поверхности изделий нерастворимых кальциевых и магниевых мыл в воду добавляют триполи-, тетрапири- или гексаметафосфат натрия или применяют деминерализованную воду.

В условиях массового производства обезжиривание осуществляют в т. наз. струйных агрегатах. Детали, движущиеся на подвешенном конвейере или на транспортной ленте, проходят сквозь камеры обезжиривания и промывки, где их обрабатывают струями щелочного р-ра или воды из контура труб, снабженных гидрофорсунками или патрубками. Ударное действие струй ускоряет обезжиривание и промывку и способствует удалению прилипшей грязи. В нижней части камеры установлена ванна, где стекающая жидкость подогревается и с помощью насоса вновь нагнетается в обливающий контур, проходя по пути очисткой фильтр. Для очистки крупных объектов эффективен способ обработки поверхности смесью горячей моющей р-ра с перегретым паром, выходящей из распылительной головки. Установки для такой очистки м. б. переносными и стационарными.

Щелочное обезжиривание рационально применять перед операциями, к-рые проводят в водных р-рах (травление, фосфатирование и др.). В противном случае обезжиренные этим способом поверхности необходимо перед нанесением Л. п. подвергать горячей сушке (исключение — нанесение водоразбавляемых лакокрасочных материалов).

Обезжиривание растворителями не требует последующей горячей сушки, т. к. растворители сравнительно быстро улетучиваются при комнатной темп-ре. При использовании горючих и взрывоопасных растворителей (бензина, уайт-спирита и др.) детали протирают смоченными растворителем полотенцами. Безопасные в пожарном отношении негорючие растворители (напр., три- или тетрахлорэтилен) токсичны, поэтому при работе с ними применяют герметизированную аппаратуру. Детали погружают в ванны, обрабатывают струей жидкого растворителя или в паровой фазе. Применяют также агрегаты, в к-рых детали последовательно обезжиривают всеми тремя способами. Наиболее эффективно обезжиривание в паровой фазе. При этом детали на конвейере проходят сквозь камеру, заполненную парами растворителя, к-рый испаряется из ванны, расположенной в нижней части камеры. При обезжиривании деталей, изготовленных из металлов (напр., из алюминия и его сплавов), к-рые могут реагировать с трихлорэтиленом с большим тепловыделением, применяют тетрахлорэтилен.

Детали можно обезжиривать, погружая их в ванну с эмульсией, к-рую готовят перемешиванием 60—80% растворителя (уайт-спирита, бензина) с 40—20% воды в присутствии 0,5% неионогенного эмульгатора. Преимущество обезжиривания эмульсиями перед использованием горючих растворителей — меньшая пожароопасность и возможность одновременного удаления неорганич. загрязнений.

Для обезжиривания мелких деталей щелочными р-рами, органич. растворителями или эмульсиями применяют вращающиеся барабаны.

Травление поверхности (обычно предварительное обезжиренное) производят для удаления с нее слоя окислы, ржавчины и др. продуктов коррозии. Выбор состава для травления зависит от природы металла и удаляемых продуктов. С углеродистых сталей окислы удаляют в 20%-ном р-ре H_2SO_4 при 70—80 °С или 18—20%-ном р-ре HCl при 30—40 °С. Продолжительность процесса в обоих случаях 10—30 мин. Во избежание образования на поверхности металла травильных раковин в р-р вводят 1—3% ингибитора кислотной коррозии. По окончании процесса поверхность нейтрализуют 3—5%-ным р-ром Na_2CO_3 и промывают водой. Травление проводят обычно в ваннах, стенки и днище к-рых защищены кислотостойким материалом (свинцом, винипластом и др.). При использовании струйных агрегатов скорость травления увеличивается в 3—5 раз. Имеются составы для одновременного обезжиривания и травления стальных деталей.

Для травления крупногабаритных изделий и конструкций применяют травильные пасты, для пассивирования — пассивирующие пасты (дисперсии минеральных наполнителей соответственно в р-ре к-ты или пассиватора), к-рые наносят щетками, после чего поверхность промывают водой. Для стальных поверхностей разработаны т. наз. преобразователи ржавчины, нанесение к-рых исключает необходимость ее удаления (см. *Защитные лакокрасочные покрытия*).

Медь и ее сплавы травят в 10%-ной HNO_3 , а затем пассивируют в р-ре, содержащем 100 г/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 10 г/л H_2SO_4 . Для травления алюминия и его сплавов применяют водный р-р NaOH с концентрацией 100—150 г/л, после чего поверхность осветляют 2—3 мин в 15—20%-ном р-ре HNO_3 .

Термическая (пламенная) очистка. Поверхность изделия обрабатывают пламенем кислородно-ацетиленовой горелки. Образующаяся при этом окисная пленка растрескивается, что обусловлено различием коэфф. линейного расширения металла и его окислов, и отслаивается. Остатки окислов удаляют проволочной щеткой. Поверхность, остывшую до 50—70 °С, грунтуют. Метод применяют для изделий с толщиной стенки не менее 3 мм, покрытых толстым слоем окислы, ржавчины или старым Л. п.

Получение фосфатных, оксидных и металлических подслоев. Фосфатирование — процесс образования на поверхности металла микропористой пленки из нерастворимых в воде трехзамещенных ортофосфатов, напр. $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. Это происходит при взаимодействии металла с водорастворимыми однозамещенными ортофосфатами марганца — железа $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (препарат «мажеф»), цинка или железа. Пленка имеет кристаллическое строение и обладает низкой электрической проводимостью. Наиболее часто фосфатируют черные металлы. При этом преимущественно используют р-р $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (10—25 г/л), к-рому добавляют ускоритель — NaNO_3 или $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (21—30 г/л), NaNO_2 (0,2—1,0 г/л), а также соли никеля, меди и др. Изделие погружают на 5—15 мин в ванну с р-ром при 65—98 °С. Имеются составы для фосфатирования алюминия и его сплавов, одновременного фосфатирования стальных, оцинкованных, кадмированных и др. поверхностей.

В массовом производстве детали, размещенные на конвейере, фосфатируют в струйных камерах, совмещенных в одном агрегате с камерами струйного обезжиривания и промывки. Продолжительность процесса составляет 1,5—3 мин при темп-ре р-ра 45—55 °С. Фосфатную пленку для повышения ее защитных свойств промывают водой и пассивируют 0,04%-ным р-ром хромовой к-ты, после чего промывают деминерализованной водой и сушат.

Повышенной прочностью при ударе и изгибе обладают тонкие фосфатные пленки мелкокристаллич. структуры: их масса составляет 1,5 г (вместо 5 г для обычных пленок) на 1 м² поверхности.

Качество кристаллич. фосфатных пленок сильно зависит от режима нанесения. Значительно проще в этом отношении щелочное фосфатирование (фосфатное пассивирование), при к-ром под действием р-ра $\text{NaN}_2\text{P}_2\text{O}_4$ или $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_4$ на поверхность образуется тонкий слой аморфной $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ (0,2—0,5 г/см²). Защитные свойства таких слоев хуже, чем кристаллических; их достоинство — способность выдерживать значительные деформации при ударе и изгибе, что особенно важно в производстве окрашенных металлич. листов и ленты.

О к с и д и р о в а н и е имеет наибольшее значение для изделий из алюминия и его сплавов. Чаще всего применяют электрохимич. способ (анодное оксидирование), т. к. он позволяет получать пленку наилучшего качества. Процесс обычно проводят при постоянном токе. Электролитом служит 20%-ный р-р H_2SO_4 , анодом — оксидируемые детали, катодом — свинцовые пластины. Темп-ра р-ра 20 ± 5 °С, анодная плотность тока 0,7—2,0 а/м², продолжительность процесса 20—60 мин, толщина образующейся пленки 5—25 мкм. После промывки и пассивирования 10%-ным кипящим р-ром $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в течение 20 мин или уплотнения стенок пор в подкисленной горячей воде изделия подвергают горячей сушке.

При химическом оксидировании детали из алюминия и его сплавов погружают, напр., в р-ры состава (в г/л): H_3PO_4 — 40—50; CrO_3 — 8—10; NaF — 4—5. Темп-ра р-ра 15—20 °С; продолжительность обработки 10—15 мин; толщина пленки 2—3 мкм. Пленку дополнительно пассивируют 2—5 сек 2%-ным р-ром CrO_3 .

Магниевые сплавы чаще всего оксидируют химич. способом. Напр., детали из литейных сплавов оксидируют в р-ре, содержащем (в г/л): $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — 40—55; HNO_3 (плотн. 1,4 г/см³) — 110; NH_4Cl — 1,0. Темп-ра р-ра 70—80 °С, продолжительность процесса 30—120 сек; толщина пленки 0,25—3 мкм. Пленку пассивируют р-ром $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

М е т а л л и ч е с к и е п о д с л о и получают электролитическим способом на катоде (цинкование или кадмирование). Значительное улучшение защитных свойств и адгезии достигается при нанесении слоя цинка или алюминия методом напыления. Сочетание такого подслоя с Л. п. наз. комбинированным покрытием.

Методы нанесения лакокрасочного материала

Метод п н е в м а т и ч е с к о г о р а с п ы л е н и я наиболее широко распространен в машиностроении. Оборудование — пистолетообразные раскраспылители, снабженные распыляющими форсунками. Лакокрасочный материал из стаканчика (0,5—0,8 л), установленного на корпусе распылителя, или из бака емкостью 15—100 л нагнетается в распылитель под давлением очищенного от влаги и масла сжатого воздуха [50 кн/м² (0,5 кгс/см²)]. В массовом производстве применяют системы централизованной подачи лакокрасочного материала из краскозаготовительного отделения к рабочим местам. Обычно применяют раскраспылители высокого давления [250—450 кн/м² (2,5—4,5 кгс/см²)]; реже — низкого давления [30—100 кн/м²

(0,3—1,0 кгс/см²)]. Диаметр сопел распылителей находится в пределах 1,4—2,5 мм. Оптимальное расстояние от распылителя до окрашиваемой поверхности — 300—500 мм при плоской струе и 250—300 мм при круглой.

В автоматизированных установках применяют распылители с автоматич. пусковым устройством дистанционного управления. Разработаны автоматич. распылители для окраски внутренней поверхности труб, а также небольшие распылители (аэрографы) с соплом диаметром 0,4—1,2 мм для художественной окраски. Двухупаковочные лакокрасочные материалы наносят с помощью двухсопловых распылителей, в к-рых компоненты смешиваются внутри форсунки или на выходе из нее.

Метод пневматич. распыления обеспечивает в 4—5 раз большую производительность, чем при нанесении кистью, дает возможность получать Л. п. высокого качества на поверхностях разнообразной формы (за исключением внутренних полостей сложного профиля), наносить лакокрасочный материал на конвейерных линиях и автоматич. установках.

При пневматич. распылении лакокрасочные материалы разбавляют в 2,5—3 раза большим количеством растворителя, чем при окраске кистью (рабочая вязкость при 20 °С — 15—35 сек по вискозиметру ВЗ-4). Это обуславливает больший расход растворителей, ограничивает толщину наносимого слоя и, соответственно, вызывает необходимость увеличения числа слоев для получения Л. п. требуемой толщины.

Применение метода пневматич. распыления с подогревом материала до 55—70 °С (в стаканчике или краскоагрегате циркуляционной системы) позволяет существенно уменьшить его вязкость и благодаря этому сократить количество добавляемого растворителя или исключить его совсем. В аппаратах нек-рых конструкций предусмотрен подогрев не только материала, но и воздуха, расходуемого на распыление. При использовании этого метода однократное нанесение дает возможность получить слой толщиной 35—60 мкм.

Существенный недостаток пневматич. распыления — большие потери материала (25—50%) на рассеивание в воздухе и связанные с этим пожароопасность и плохие санитарно-гигиенич. условия производства. Все это вызывает необходимость осуществлять окрашивание в камерах с местным отсосом загрязненного воздуха, что сильно удорожает производство.

В машиностроении применяют р а с п ы л е н и е под высоким давлением, создаваемым насосом (безвоздушное распыление). При распылении с подогревом материал, нагретый до 60—100 °С, нагнетается к керамич. соплу распылителя диаметром 0,3—0,5 мм под давлением 4—10 Мн/м² (40—100 кгс/см²). Способ имеет ряд преимуществ перед пневматич. распылением: потери материала на рассеивание в воздухе уменьшаются до 15—30%, значительно сокращается расход растворителей, при однократном нанесении получаются слои большей толщины. Применение метода распыления под высоким давлением с подогревом вызывает затруднения при окраске деталей сложной формы.

При распылении без подогрева материал нагнетается насосом к распылителю под давлением 10—25 Мн/м² (100—250 кгс/см²). Установки компактнее, дешевле и проще в обслуживании, чем установки с подогревом, и могут применяться для более широкого ассортимента лакокрасочных материалов. Недостатки метода — на 5—15% большие потери материала, худший внешний вид и меньшая толщина слоев Л. п., чем при распылении с подогревом.

Принцип метода р а с п ы л е н и я в э л е к т р и ч е с к о м п о л е высокого напряжения (~100 кВ) заключается в следующем. Частицы материала, распыленного тем или иным способом, направляются к от-

рицательному коронирующему электроду, приобретают заряд и под действием сил электрического поля осаждаются на противоположно заряженном электроде, роль к-рого выполняет окрашиваемая деталь. Коронирующим электродом в нек-рых установках служит медная сетка. В этом случае материал подают в электр. поле сжатым воздухом из автомата, краскораспылителя; частицы материала заряжаются, адсорбируют ионы газов воздуха (ионная зарядка). В др. установках распыляющее устройство служит одновременно коронирующим электродом. Такие устройства бывают вращающиеся и неподвижные; первые имеют форму чаши, воронки, диска, грибка. Материал, нагнетаемый насосом, приобретает на них заряд и под его действием, а при использовании вращающихся устройств — также и центробежной силы распыляется с острой кромки на мелкие частицы (контактная зарядка). В неподвижных щелевых электрораспылителях, удобных при окраске плоских изделий, материал распыляется с коронирующей кромки стальной пластины, закрепленной в щели корпуса распылителя.

В электр. поле наносят многослойные Л. п. как на металлы, так и на неметаллич. материалы, напр. на дерево, влажность к-рого должна быть при этом не менее 8%. При окраске стеклопластиков, во избежание отталкивания частиц лакокрасочного материала из-за скопления электр. зарядов, окрашиваемую поверхность смачивают р-ром поверхностно-активного вещества или для снижения сопротивления стеклопластика устанавливают за изделием дополнительный отрицательный электрод, создающий нейтрализующий потенциал.

Окрашивание в электр. поле можно осуществлять автоматически на стационарных установках или с помощью ручных электрораспылителей. В автоматических установках ток поступает от высоковольтно-выпрямительного устройства. Камеры, внутри к-рых на конвейере двигаются детали, снабжены приспособлениями для отсоса паров растворителей и устройствами для дозированной подачи лакокрасочных материалов, предупреждения образования искры, системой автоблокировки, включающей или, в случае необходимости, снимающей высокое напряжение. Электрораспылители размещают в камерах на стойках, к-рые могут подниматься и опускаться. Такие установки можно использовать и для окрашивания непрерывно движущейся металлич. ленты или полосы, из к-рой изготовляют изделия способом глубокой вытяжки.

Ручные электрораспылители, для к-рых источником высокого напряжения служат электростатические генераторы, используют для окраски единичных или разнотипных изделий. Такие распылители безопасны в работе (сила тока короткого замыкания не превышает 300 мка).

Недостаток метода электрораспыления — невозможность получения Л. п. равномерной толщины на поверхностях сложного профиля с глубокими впадинами. Это вызывает необходимость последующей ручной окраски отдельных участков пневматич. распылителями. Для устранения этого недостатка сконструированы комбинированные распылители, в к-рых материал можно распылять как в электр. поле, так и сжатым воздухом или гидравлич. давлением, создаваемым насосом.

Для распыления в электр. поле пригодны материалы с уд. объемным электр. сопротивлением в пределах $50-500 \text{ ком} \cdot \text{м}$ ($5 \cdot 10^6-5 \cdot 10^7 \text{ ом} \cdot \text{см}$) и диэлектрич. проницаемостью 6—11. Материалы с такими параметрами м. б. получены введением в их состав соответствующих растворителей или поверхностно-активных веществ. Материалы, не удовлетворяющие этим требованиям, обычно подают в электр. поле пневматич. или ультразвуковым распылителем. В электр. поле

чаще всего наносят алкидные, а также мочевино- и меламино-алкидные материалы.

При электрораспылении потери материала на рассеивание в воздухе значительно меньше, чем при пневматич. распылении. Так, при ионной зарядке они не превышают 10%, при контактной — 5% от расхода лакокрасочного материала.

Аэрозольное распыление производится под давлением сжатых газов (пропелленгов), заключенных вместе с лакокрасочным материалом в баллончик из жести, алюминия или стекла. Емкость баллончика 0,5—1 л, давление 80—250 кн/м^2 (0,8—2,5 кгс/см^2). В качестве пропеллента применяют инертные низкокипящие немоксичные фторхлорпроизводные углеводородов — фреоны, напр. смесь фреона-11 и фреона-12 (т. кип. соответственно 23,7 и 29,3 °C). Пропеллент должен быть разбавителем лакокрасочного материала и не вызывать коагуляции пленкообразующего. Этим методом наносят алкидные, нитроцеллюлозные и др. лакокрасочные материалы преимущественно холодной суши при подкраске, восстановлении внешне-го вида мебели, легковых автомобилей и др.

Методом окунания в ванну с лакокрасочным материалом Л. п. наносят преимущественно на конвейерной поточной линии. Избыток материала стекает с извлекаемых из ванны деталей на наклонный лоток, откуда снова попадает в ванну. Мелкие изделия навешивают в несколько ярусов на подвески или окрашивают в сетчатых корзинах. Метод сравнительно прост, дешев, позволяет быстро окрасить большое количество продукции как снаружи, так и изнутри. Его используют в основном в тех случаях, когда к качеству Л. п. не предъявляют высоких требований. Недостаток метода — необходимость применения больших объемов лакокрасочных материалов; поэтому он безопасен в пожарном отношении только при работе с водоразбавляемыми материалами.

Лакокрасочный материал можно наносить на детали, движущиеся на конвейере, обливая их из контура труб с соплами диаметром 6—9 мм. Избыток материала стекает в ванну, откуда насосом через фильтр вновь нагнетается к соплам. В усовершенствованных установках контур труб заменен одной трубой, установленной под деталями и снабженной 5—8 соплами, из к-рых материал фонтанирует на высоту верхней кромки деталей. Труба совершает возвратно-поступательное движение в направлении, перпендикулярном направлению движения конвейера, и одновременно качательное (в пределах 50°) относительно своей оси. Преимущество обливания перед окунанием — возможно окрашивание крупногабаритных деталей и примерно десятикратное уменьшение количества краски в системе.

Методы окунания и обливания пригодны лишь для деталей, окрашиваемых со всех сторон в один цвет и имеющих обтекаемую форму и гладкую поверхность. Их используют для нанесения материалов горячей суши. Чтобы получить Л. п. равномерной толщины без подтеков и наплывов, применяют ряд мер: подвешивают детали на конвейер в положении, обеспечивающем максимальное стекание избытка лакокрасочного материала; удаляют этот избыток быстрым вращением деталей после окраски; устанавливают в ванне т. наз. «волнообразователь», к-рый удаляет (смыкает) избыток материала с нижних частей детали; создают в установке электр. поле постоянного тока высокого напряжения, причем одним из электродов служат детали, а другим — устанавливаемая под ними медная сетка. Однако наиболее эффективный способ — пропускание окрашенных деталей через туннель с контролируемым количеством паров растворителя, поступающих из сушильной камеры. Благодаря этому замедляется испарение растворителя из нанесенного слоя,

материал загустевает медленнее и, следовательно, большее его количество успевает стечь с детали.

При использовании метода обливания с выдержкой в парах растворителя потери лакокрасочного материала на 25—30% меньше, чем при пневматич. распылении. При работе с водоразбавляемыми материалами метод безопасен в пожарном отношении.

Разновидность обливания — нанесение покрытий с помощью лаконональных машин. Потери материала при этом на 10—20% меньше, чем при пневматич. распылении (об этом методе см. *Лакокрасочные покрытия по дереву*).

На очень мелкие изделия (болты, пряжки, крючки для одежды и т. п.) Л. п. наносят в барабанах, вращающихся с частотой 20—80 об/мин, или в центрифугах при частоте вращения ок. 200 об/мин. Барабаны м. б. снабжены нагревателями для последующей сушки Л. п.

При нанесении Л. п. электроосаждением изделия, движущиеся на конвейере, погружают в ванну с водоразбавляемым лакокрасочным материалом (см. *Водоразбавляемые грунтовки и эмали*). Окрашиваемое изделие служит анодом; корпус ванны, а иногда, кроме того, и специальные пластины — катодом. Частицы материала в результате электрофореза движутся к аноду и, разряжаясь, осаждаются на нем, т. к. вследствие низкого значения рН в прианодной зоне переходят в водонерастворимую кислую форму. При этом, помимо электрофореза, протекают одновременно электролиз и электроосмос воды. В начале процесса материал осаждается преимущественно на острых кромках и выступах окрашиваемой поверхности. В дальнейшем силовые линии электрич. поля перераспределяются вследствие изолирующего действия нанесенного слоя Л. п. Это обеспечивает образование на всей поверхности, даже сложной формы, плотной пленки равномерной толщины (20—25 мкм), содержащей не более 5% влаги. Изделия из черных металлов иногда предварительно фосфатируют для улучшения адгезии пленки и предотвращения сильного растворения металлич. подложки на аноде.

Метод позволяет хорошо защитить от коррозии острые углы и кромки изделий, сварные швы, внутренние полости, сократить потери лакокрасочных материалов, улучшить санитарно-гигиенич. условия труда. Установки безопасны в пожарном отношении. Недостаток метода — возможность применения его только для нанесения первого слоя Л. п. (напр., грунтовок), т. к. этот изолирующий слой препятствует электроосаждению след. слоя.

Лакокрасочный материал можно наносить также ручными валиками, напр. в строительстве при окраске стен и фасадов зданий. Систему валиков используют для механизированного нанесения лакокрасочного материала на металлич. листы или непрерывно движущуюся металлич. ленту. Нанесение лакокрасочного материала возможно как на одну, так и одновременно на обе стороны изделия. Обычно для этого способа применяют густые лакокрасочные материалы, т. к. жидкие плохо удерживаются на валиках.

Наиболее старые и малопроизводительные методы нанесения Л. п. (кистью или шпателем) применяют обычно при работе с медленно высыхающими материалами.

Новые методы получения покрытий из адсорбированных на подложке мономеров под действием электронного излучения или тлеющего разряда позволяют получать тонкие покрытия без применения растворителей, обладающие хорошими диэлектрич. свойствами, высокой адгезией к подложке и химстойкостью. Покрытия можно получать на металлич. и неметаллич. подложках; на последние иногда предварительно наносят тонкий слой алюминия [~ 100 нм ($\sim 1000\text{Å}$)] методом вакуумного напыления.

Механизм образования покрытий сложен. Предполагают, что при неупругих столкновениях электронов с мономерами образуются возбужденные молекулы, ионы, радикалы, к-рые адсорбируются на твердой подложке и взаимодействуют друг с другом с образованием полимерных пленок. Действие ионов и электронов на полимер приводит, в свою очередь, к образованию макроионов и макрорадикалов и протеканию в пленке процессов сшивания и деструкции.

С помощью источника электронного излучения (электронной пушки, ускорителя) на изделиях различной конфигурации получают очень тонкие покрытия (до 1 мкм) из различных мономеров, в частности органосилоксанов. Покрытия образуются в заполненной парами мономера вакуум-камере [разрежение 133—13,3 мм/м² (10^{-3} — 10^{-4} мм рт. ст.), энергия потока электронов 1—2 кэВ, плотность тока не более 2 мА/см²].

Под действием тлеющего разряда [разрежение в вакуум-камере 1,333—666,6 н/м² (10^{-2} — 5 мм рт. ст.), напряжение переменного тока 500—700 в] полимеризуются стирол, акриловые соединения и др. с образованием покрытий толщиной 0,01—10 мкм. Преимущество этого способа перед электронным облучением — более простое оборудование, большая скорость роста пленки (~ 1 мкм/мин). Кроме того, способ не требует радиационной защиты.

Сушка покрытий

Во время сушки из нанесенного слоя лакокрасочного материала улетучивается растворитель и могут также протекать химич. процессы пленкообразования (см. *Лаки и эмали*).

Холодную сушку (15—25 °С) применяют преимущественно для быстровысыхающих термопластичных материалов (нитроцеллюлозных, перхлорвиниловых и др.). Ее используют также для медленно высыхающих материалов при их нанесении на крупные конструкции и сооружения. Продолжительность холодной сушки быстровысыхающих материалов составляет 1—3 ч, медленно высыхающих — ~ 16 —30 ч.

Без горячей сушки во многих случаях невозможно получить Л. п. из материалов на основе термореактивных пленкообразующих (алкидных, меланоин-алкидных, феноло-формальдегидных и др.). Наиболее распространенные способы такой сушки — конвективный, терморadiационный, индукционный. Пары растворителей, к-рые отсасываются из сушильных камер, м. б. подвергнуты окислению на палладии, платине или др. катализаторах. Тепловыделение при окислении обуславливает повышение темп-ры потока окисленных паров, основная часть к-рых м. б. возвращена в камеру для использования в качестве теплоносителя. Такой рациональный способ использования растворителя позволяет одновременно уменьшить загрязнение атмосферы.

При конвективной сушке окрашенное изделие нагревается циркулирующим горячим воздухом в камерах с теплоизоляционным ограждением и с нагревательными приборами, к-рые м. б. помещены внутри или вне камеры. Загрязненный парами растворителя рециркулирующий воздух подогревается и частично заменяется свежим.

При конвективном способе сушки сначала высыхает поверхностный слой Л. п., что затрудняет улетучивание растворителя из нижних слоев и может приводить к образованию покрытия с пузырьками и кратерами. Кроме того, передача тепла к Л. п. происходит сравнительно медленно, и сушка длится 0,5—0,3 ч.

Терморadiационная сушка осуществляется под действием ИК-излучения. Процесс начинается от поверхности металла, который поглощает ИК-лучи, прошедшие через покрытие, и поэтому прогревается в начале сушки сильнее, чем Л. п. Такое

направление теплового потока обеспечивает беспрепятственное улетучивание растворителя. Кроме того, ИК-лучи ускоряют химич. процессы пленкообразования.

Источниками ИК-лучей служат ламповые и т. наз. «темные» излучатели. Применение ламп накаливания в сочетании с алюминиевыми рефлекторами позволяет сократить длительность сушки в 3—6 раз по сравнению с длительностью конвективной сушки. Ламповые сушильные установки просты по конструкции, однако они не обеспечивают равномерного обогрева изделий, а расход электроэнергии при их эксплуатации на 15—20% больше, чем при эксплуатации установок с темными излучателями. Кроме того, лампы хрупки, недолговечны, через их стекло проникает ИК-излучение с максимальной длиной волны 0,5 мкм, недостаточной для эффективной сушки. Вместо обычных осветительных используют также зеркальные лампы параболич. формы, лампы с двумя спиралями накаливания разной мощности и др. Для сушки отдельных подкрашенных участков поверхности применяют передвижные щиты с несколькими ламповыми излучателями.

Темные излучатели изготавливают в виде трубчатых электронагревателей, к-рые снабжают рефлекторами из полированного алюминия (трубчатый излучатель) или заключают их в чугунную нагревательную плиту (панельно-плиточный излучатель). Применяют также газовые генераторы излучения в виде нагревательных панелей с внутренним или выносным расположением горелок. Изделия сложного профиля сушат в терморadiационно-конвективных газовых установках (с рециркуляцией отходящих газов для дополнительного конвективного нагрева). Такие установки в 2—3 раза дешевле электрич. в эксплуатации. Очень эффективны установки с газовыми беспламенными горелками, керамич. пористой излучающей поверхностью и алюминиевыми рефлекторами.

Темные излучатели испускают основной тепловой поток на волнах длиной 3,5—5 мкм, к-рые в одинаковой степени отражаются и поглощаются лакокрасочными материалами любого цвета и хорошо проникают в Л. п. Оптимальное расстояние от генераторов излучения до изделий 100—400 мм. Терморadiационная сушка нерациональна для массивных отливок с толщиной стенки более 300 мм.

При индукционной сушке окрашенное изделие помещают в переменное электромагнитное поле, к-рое создается в индукторах токами повышенной или промышленной частоты. Процесс длится несколько минут. Метод рационально применять для сушки Л. п. на металлич. лентах, листах обшивки, изделиях с обмоткой, пропитанной лакокрасочными материалами.

Сушка с помощью УФ-излучения и электронного излучения имеет ограниченное применение для материалов на основе p-ров ненасыщенных полиэфиров и др. олигомеров в реакционноспособных растворителях (мономерах). С помощью УФ-излучения можно отверждать только проникаемые для него материалы, напр. лаки, а также шпатлевки, содержащие соответствующие наполнители (микрослюда, бланфикс и др.). В состав материалов должен быть введен фотосенсибилизатор. Источниками излучения служат след. лампы: суперактиничные, люминисцентные, синего света, ртутные высокого и низкого давления. Продолжительность отверждения 1—12 мин вместо 16—24 ч, необходимых в случае использования химич. инициатора и ускорителя сополимеризации.

Отверждение под действием образующегося в ускорителе мощного пучка электронных лучей с энергией 100—500 кэв можно применять как для наполненных, так и ненаполненных лакокрасочных материалов в отсутствие инициаторов. Покрытия отверждаются с большой скоростью. Так, при окрашивании непрерывно

движущейся металлич. полосы скорость конвейера может достигать 200 м/мин (при сушке др. способами она не превышает ~100 м/мин). Способ более дорог, энерго- и трудоемок, чем отверждение под действием УФ-излучения, и требует радиационной защиты.

Отделочные работы

После сушки Л. п. обычно шлифуют и полируют. Шлифование промежуточных слоев способствует улучшению адгезии между ними благодаря появлению микроцарапин на их поверхности, а также удалению механич. включений. Кроме того, шлифование придает Л. п. матовость. Для шлифования применяют тканевые и бумажные шкурки с различными абразивами. Процесс м. б. «сухим» и «мокрым»; в последнем случае шкурку для ускорения шлифования смачивают уайт-спиритом или водой.

Полирование применяют для получения Л. п. с зеркальным блеском. Это достигается последовательной обработкой покрытия нанесенными на мягкую ткань полировочными пастами (смесью мягкого абразива, напр. трепела, со связующим, напр. минеральным маслом), дисперсией мягкого абразива в водной эмульсии уайт-спирита и сухой овечьей шкуркой. Шлифование и полирование производят вручную или с помощью аппаратов, рабочие инструменты к-рых (жесткие или мягкие круги, абразивная лента и др.) совершают вращательное, возвратно-поступательное или поступательное движение. Л. п. на плоских поверхностях полируют с помощью полировальных автоматов. Для получения высококачественных Л. п. по дереву применяют шеллачные политуры, к-рые наносят вручную ватным тампоном.

Помимо шлифования и полирования, выполняют и др. отделочные работы, напр. наносят на Л. п. опознавательные знаки, рисунки и т. д.

* * *

Л. п. применяют во всех отраслях народного хозяйства, а также в быту. По масштабам использования они значительно превосходят металлические, стекломалевае и др. покрытия, несмотря на то, что уступают этим видам покрытий по твердости, абразиво- и термостойкости. Широкое распространение Л. п. обусловлено их высокой атмосферостойкостью, возможностью придавать поверхности изделия разнообразный внешний вид, простотой нанесения и ремонта, относительной дешевизной. В 1972 во всем мире для получения Л. п. было израсходовано ок. 14,5 млн. т лакокрасочных материалов.

Лит.: Лубимов Б. В., Специальные защитные покрытия в машиностроении, 2 изд., М.—Л., 1965; Арнон В. В., Оборудование и механизация цехов металлических защитных покрытий, М., 1969; Справочник по лакокрасочным покрытиям в машиностроении, под ред. М. М. Гольдберга, 2 изд., М., 1974; Мачевская Р. А., Мочалова О. С., Подготовка поверхности под окраску, М., 1971; Альбом оборудования окрасочных цехов, М., 1970; Аппаратура и приборы для нанесения и испытания лакокрасочных покрытий, М., 1973.

М. М. Гольдберг.

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ ПО ДЕРЕВУ

(paint coatings on wood, Anstrichüberzüge auf Holz, revêtements vernis des bois). Лакокрасочные покрытия (Л. п.) по дереву выполняют две основные функции: защищают дерево от гниения и придают изделиям красивый внешний вид. В ряде случаев эти Л. п. понижают также горючесть дерева, повышают его стойкость к агрессивным средам, улучшают эксплуатационные свойства изделий и др.

Л. п. по дереву бывают прозрачными (на основе лаков) и непрозрачными, или укрывистыми (на основе эмалей). Для отделки дерева применяют материалы воздушной или низкотемпературной сушки, т. к. низкая теплостойкость дерева и склонность фанерованных изделий к короблению исключают возможность их на-

грета выше 60 °С. Выбор лакокрасочного материала (таблица) определяется требованиями к эксплуатационным свойствам изделия и к его внешнему виду, формой изделия, способом нанесения материала на подложку.

Технология отделки дерева лакокрасочными материалами включает: 1) подготовку поверхности древесины (столярную обработку, отбелку, крашение, заполнение пор древесины, нанесение грунтовок, шпатлевок); 2) нанесение лака или эмали; 3) сушку покрытия; 4) обработку (облагораживание) покрытия (шлифование, полирование и др.).

Подготовка поверхности древесины. Деревянная подложка отличается от металлической рядом специфических особенностей: гигроскопичностью, пористостью, различной структурой вдоль и поперек волокон. Применение влажной древесины обуславливает низкую адгезию Л. п. и его растрескивание вследствие деформации подложки при высыхании в процессе эксплуатации. Поэтому древесину сначала подсушивают (в сушилке или в естественных условиях) до влажности 6—10% (по массе). Не менее важно и качество столярной подготовки древесины, обеспечивающей создание гладкой поверхности с чистотой не ниже 10 класса.

При необходимости изменения естественного цвета древесины ее обрабатывают отбеливающими веществами (окислителями) или красителями. Наибольшее применение в качестве окислителя нашла перекись водорода, к-рая разлагается в щелочной среде с выделением кислорода. При отбелке древесину сначала обрабатывают 48%-ным р-ром NaOH, выдерживают на воздухе в течение 30—40 мин, а затем смачивают 30%-ным водным р-ром H₂O₂. После этого поверхность древесины нейтрализуют 2—4%-ным водным р-ром уксусной или щавелевой к-ты и сушат на воздухе в течение одних суток. Отбелке обычно подвергают древесину наиболее светлых пород — березу, бук, ясень. Крашение в большинстве случаев проводят с целью имитации дешевых пород под дорогостоящие, а также для выравнивания естественного цветового тона древесины. Чаще всего применяют 0,5—3,0%-ные водные р-ры коричневых и красных

кислотных азокрасителей широкой гаммы оттенков, к-рые наносят распылением. Поверхность древесины, применяемой для изготовления изделий, эксплуатируемых в условиях влажного тропич. климата, протирают специальными пропиточными материалами, обладающими фунгицидными свойствами и предотвращающими образование плесени. К таким материалам относится т. наз. «окситерпеновый растворитель» — отход от очистки скипидара, содержащий 55—60% терпеновых спиртов.

Проникновение лакокрасочного материала в поры древесины («проседание») приводит к тому, что покрытие, нанесенное ровным слоем, становится по мере его высыхания неровным. Для устранения этого явления после описанных выше подготовительных операций поры древесины заполняют специальными материалами.

Для прозрачной отделки применяют т. наз. порозаполнители, к-рые втирают тампоном (вручную или на станке). Избыток порозаполнителя удаляют, тщательно протирая поверхность ветошью поперек волокон. Порозаполнители (напр., марок КФ-1 и КФ-2) для дуба, ореха, ясеня представляют собой конц. суспензию (пасту), получаемую диспергированием тонкодисперсного стеклянного порошка или кремнезема в р-ре смеси льняного масла с глицериновым эфиром канифоли в нетоксичном высококипящем растворителе (скипидаре, уайт-спирите, этилцеллозольве). Для красного дерева применяют порозаполнители (напр., марки КФ-3), подкрашенные красными органич. или неорганич. пигментами. Заполнение пор при отделке дерева спиртовыми шеллачными лаками в мелких кустарных мастерских или в домашних условиях производят р-ром воска в скипидаре, к-рый наносят подогретым до 50—60 °С вручную тампоном.

На поверхность древесины мелкопористых пород (береза, бук), не требующей применения порозаполнителей, наносят прозрачные грунтовки, не содержащие порошкообразных наполнителей, напр. 45—53%-ную водную дисперсию поливинилацетата. Операцию заполнения пор удается исключить при использовании парафинсодержащего ненасыщенного полиэфирного ла-

Лакокрасочные материалы для покрытий по дереву

Тип лака	Характеристика покрытия	Окрашиваемые объекты	
		лаком	эмалью
Полиэфирный парафинсодержащий	Глянцевое с зеркальным блеском, светопрочное, стойкое к спирту, ацетону, при темп-рах от -40 до 100 °С	Щитовые элементы мебели	—
Полиэфирный беспарафиновый	То же	Футляры телевизоров в собранном виде	Мебель кухонная, медицинская, детская, щитовая, мебель из древесностружечных плит, пианино, роляжи
Нитроцеллюлозный (для распыления с подогревом)	Глянцевое с неоднородным блеском*, стойкое при темп-рах до -12 °С, не стойкое к спирту и ацетону	Щитовые элементы мебели	Мебель кухонная и детская в собранном виде
Нитроцеллюлозный (для распыления без подогрева)	Глянцевое с открытыми порами	Решетчатая мебель и др. изделия в собранном виде, детские игрушки	—
Нитро-алкидно-карбамидный кислотного отверждения	Глянцевое с неоднородным блеском, стойкое к спирту и при темп-рах до -20 °С	Щитовые элементы мебели	Мебель кухонная, медицинская, детская (щитовая и в собранном виде)
Нитро-алкидно-эпоксидный	Полуматовое, атмосферостойкое при эксплуатации под наветом	—	Мебель садово-парковая, устанавливаемая под крышей
Алкидно-карбамидный кислотного отверждения	Полуглянцевое, стойкое к спирту и при темп-рах до -15 °С	Лыжи, стулья	Лыжи, мебель кухонная
Алкидно-стирольный	Глянцевое, стойкое в условиях тропич. климата	Деревянная тара для приборов	—
Алкидный (пентафталевый)	На основе лака — глянцевое, стойкое при темп-рах до 40 °С, на основе эмали — полуглянцевое, атмосферостойкое	Сидения в вагонах городского и железнодорожного транспорта	Мебель садово-парковая
Перхлорвиниловый	Полуглянцевое, с пониженной горючестью	—	Деревянные детали в вагонах городского и железнодорожного транспорта
Полиуретановый	Глянцевое, износостойкое	Паркетные полы	—

* Покрытия на основе эмалей м. б. также полуглянцевыми, матовыми, с «молотковым» узором, с рисунком под крокодиловую кожу (см. Декоративные лакокрасочные покрытия).

ка (см. *Полиэфирные лаки и эмали*), т. к. этот лак наносит толстым слоем (порядка 350—500 мкм) и, кроме того, он обладает малой усадкой в процессе сушки.

При укрывистой отделке поверхность древесины выравнивают теми же *грунтовками* и *шпатлевками* воздушной или низкотемпературной сушки, что и при отделке металлич. поверхностей. Специально для дерева разработаны шпатлевки ПЭШ, к-рые представляют собой густую пасту, получающую диспергированием смеси талька, литопона и мела в полиэфирном лаке. Перед нанесением на поверхность к ПЭШ добавляют инициатор полимеризации — гидроперекись кумола и ускоритель — нафтенат кобальта. Такую композицию (жизнеспособность не менее 16 ч) наносят шпателем или распылением и отверждают при 60 °С в течение 2—2,5 ч. ПЭШ благодаря их низкой усадке можно применять для выравнивания поверхности даже древесностружечных плит. Покрытие на основе ПЭШ толщиной 2 мм не растрескивается при —40 °С в течение 25 ч.

Нанесение лака или эмали. Способы нанесения лаков и эмалей на подготовленную поверхность древесины аналогичны тем, к-рые применяют при окраске металла (см. *Лакокрасочные покрытия*). Специфическим для дерева является метод налива, используемый только при отделке плоских деталей, напр. щитовых элементов мебели, футляров, радиоприемников и телевизоров. Для нанесения Л. п. этим методом применяют лаконаливные машины, снабженные одной или двумя головками, конструкция к-рых аналогична конструкции фильера, используемых в поливочных машинах для изготовления пленок методом полива (см. *Пленки полимерные*). Головки размещают над движущейся плоскостью, на к-рую помещают отделяемую деталь. Лаконаливные машины с двумя головками применяют для нанесения лаков с ограниченной жизнеспособностью, напр. парафинсодержащих полиэфирных. В этом случае в одну из головок загружают лак с ускорителем, в другую — лак с инициатором. Оба полуфабрикатных лака наливают последовательно на движущийся щит; при смешении компонентов начинается сополимеризация полиэфира с входящим в состав лака мономером, обуславливающая отверждение покрытия. При использовании метода налива потери лакокрасочных материалов в 6—10 раз меньше, чем при их нанесении методом пневматич. распыления, и, кроме того, в этом случае можно применять материалы с повышенной рабочей вязкостью (т. е. с большим содержанием *пленкообразующих веществ*). Лакокрасочный материал можно наносить на высокопроизводительных поточных линиях (скорость движения щитов 40—120 м/мин).

При нанесении методом распыления в электрич. поле высокого напряжения поверхности древесины предварительно обрабатывают материалами, придающими ей электрич. проводимость: 7—10%-ным р-ром продукта алкамон ОС-2 в уайт-спирите или р-рами других *поверхностно-активных веществ*.

Сушка покрытия. Продолжительность воздушной сушки (в естественных условиях) может в отдельных случаях, особенно при нанесении многослойных Л. п., достигать ~72 ч. Поэтому такие покрытия сушат обычно в искусственных условиях. Для того чтобы избежать пересыхания, растрескивания или коробления древесины, Л. п. по дереву сушат в среде влажного воздуха. Так, при темп-ре сушки 30—60 °С и влажности древесины 6—8% влажность воздуха в сушильной камере должна составлять 30—40%.

Покрытия на основе нитроцеллюлозных лаков сушат конвекционным способом при 40—60 °С; при этом продолжительность высыхания в 2—3 раза меньше, чем при комнатной темп-ре. Еще большее ускорение процесса достигается при нанесении лака на щиты, предварительно нагретые до 45 °С. Такой способ сушки позволяет, кроме того, получать покрытия без

воздушных пузырьков, т. к. воздух удаляется из древесины при ее предварительном прогреве. На нагретый щит можно наносить материалы с повышенной вязкостью, уменьшая таким образом число слоев лака или эмали.

Терморadiационный способ (под действием ИК-излучения) наиболее пригоден для сушки полиэфирных лаков. Сушка нитроцеллюлозных лаков эффективна при толщине пленки до 100 мкм, т. к. при большей толщине резко уменьшается проникновение ИК-лучей в нижние слои покрытия.

Применительно к полиэфирным лакам развиваются новые методы ускоренной сушки: с помощью УФ-лучей и быстрых электронов. Продолжительность отверждения в первом случае составляет 1—12 мин, во втором — 0,1—2 сек. С помощью УФ-лучей можно сушить однокомпонентные полиэфирные лаки, обладающие ограниченной жизнеспособностью; в случае сушки под действием быстрых электронов из состава лака м. б. исключены т. наз. всплывающие добавки, к-рые вводят для подавления ингибирующего действия кислорода воздуха на процесс отверждения (см. также *Полиэфирные лаки и эмали*). О способах сушки см. также *Лакокрасочные покрытия*.

Обработка покрытий. Покрытия на основе парафинсодержащих полиэфирных лаков шлифуют и полируют. Эти операции выполняют с помощью тех же материалов, что и при обработке покрытий по металлу (см. *Лакокрасочные покрытия*), но на др. оборудовании; для Л. п. по дереву чаще всего применяют ленточно-шлифовальные и ленточно-полировальные станки. При отделке изделий сложной конфигурации, покрытых нитролаками, применяют специфич. операцию — «разравнивание»: на отшлифованное покрытие вручную наносят т. наз. распределительные жидкости — смеси активные растворителей с разбавителями (напр., 35% этили-бутилацетата и 65% этилового или бутилового спирта). В случае получения матовых покрытий после разравнивания на поверхность изделия наносят слой матирующего лака, например нитролака, содержащего в качестве матирующих добавок стеараты цинка или алюминия или ультратонкую двуокись кремния (аэросил).

Лит.: Буглай Б. М., Технология отделки древесины, М., 1962; Мищенко Г. Л., Нейман А. Ф., Технология прозрачной отделки щитовых элементов мебели, М., 1964; Нагорская И. А., Отделка древесины лакокрасочными материалами, М., 1965; Беляева К. П., Штанько Н. Т., Тодорова Т. В., Лакокрасочные материалы для отделки изделий из дерева, М., 1971. К. П. Беляева.

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ ПО МЕТАЛЛУ — см. *Защитные лакокрасочные покрытия, Лакокрасочные покрытия.*

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ ПО ПЛАСТМАССАМ (paint coatings on plastics, Anstrichüberzüge auf Kunststoffe, revêtements vernis des matières plastiques). Лакокрасочные покрытия (Л. п.) наносят на изделия из пластмасс для их защиты от разрушения под действием влаги, солнечной радиации, химич. реагентов, а также для декоративной отделки и маркировки изделий. В нек-рых случаях Л. п. наносят на пластмассы перед их металлизацией с целью повышения адгезии металл. покрытия.

Подготовка поверхности пластмассы, необходимая для обеспечения хорошей адгезии Л. п., во многих случаях сводится к обезжириванию органич. соединениями с целью удаления раздельных смазок (восков, стеарата цинка, кремнийорганич. жидкостей), минеральных масел и др. Используемые для этого соединения не должны растворять пластмассу. Так, полистирол, полиметилметакрилат, поликарбонат обезжиривают бензином или уайт-спиритом. Иногда для улучшения адгезии Л. п. обезжиривающие вещества смешивают с небольшим количеством растворителя пласт-

массы, вызывающего набухание («растравливание») ее поверхностного слоя.

Некоторые пластмассы, напр. стеклопластики, подвергаются после обезжиривания механич. обработке абразивными шкурками или пастами (напр., смесью пемзы, мыла, растительного масла и воды), дробеструйной очистке гранулятом из скорлупы фруктовых косточек, гидроабразивной очистке струей 15%-ной водной суспензии песка, галтовке в присутствии песка во вращающихся барабанах и др. Механическая обработка стеклопластиков не должна вызывать повреждений наполнителя.

Поверхность полиолефинов, не содержащих функциональных групп и имеющих гладкую малопористую поверхность, перед нанесением Л. п. подвергаются химич. модификации, в результате к-рой макромолекулы присоединяют полярные группы. Наиболее распространенный способ модификации — обработка жидкими или газообразными окислителями. Изделия предварительно обезжиривают, выдерживают для набухания поверхностного слоя пластмассы в смеси ацетона с толуолом (1 : 1) и окисляют хромовой смесью (4 мин при 85 °С или 2 ч при 18—25 °С), хромовой к-той (полиэтилен — 10 мин при 70 °С, полипропилен — 5 мин при 100 °С), смесью HCl и HNO₃ (3 : 1), конц. HNO₃, гипохлоритом натрия (30—90 °С), H₂O₂ и др.

Кроме этого способа, используют также: 1) кратковременную (не более 1 сек) обработку пламенем газовой горелки с темп-рой 700—900 °С; 2) выдержку в электрич. поле высокого напряжения при нормальном давлении или в поле низкого напряжения под вакуумом; в этом случае поверхность пластмассы окисляется образующимся озоном; 3) хлорирование при каталитическом действии видимого света или сульфохлорирование смесью хлора и двуокиси серы при УФ-облучении.

Специфич. способ модификации поверхности политетрафторэтилена — обработка р-ром металлич. натрия в жидком аммиаке или р-ром натрия и нафталина (1 : 1) в тетрагидрофуране. При этом толщина модифицированного слоя, содержащего ненасыщенные связи, достигает нескольких мкм.

При выборе лакокрасочных материалов для окраски изделий учитывают природу пластмассы, а также назначение и условия эксплуатации Л. п. (таблица). На неровную поверхность изделий (напр., из стеклопластиков, пенопластов) предварительно наносят слой шпатлевки. В состав грунтовок вводят обычно смесь органич. жидкостей, содержащую небольшое количество растворителя пластмассы; напр., в состав грунтовок для полистирола входит смесь бутанола с ксилолом. В нек-рых случаях наносят также грунтовочные слои, к-рые препятствуют миграции в Л. п. содержащихся в пластмассе пластификаторов и красителей.

Улучшению адгезии Л. п. способствует нанесение подогретого лакокрасочного материала или погружение изделия перед его окраской на 10—15 сек в подогретый растворитель. Изделия из нек-рых полимеров, напр. из полистирола или полиакрилатов, перед окраской подвергают термообработке, чтобы снять внутренние напряжения, возникающие в изделии при его изготовлении. Темп-ра термообработки должна быть ниже темп-ры стеклования полимера (напр., для полистирола — не выше 60 °С). Л. п. на формованные изделия наносят спустя нек-рое время после их изготовления, т. к. в противном случае возможно отслоение Л. п. из-за усадки изделия.

Л. п. наносят на пластмассы теми же методами, что и на металлы (см. Лакокрасочные покрытия). Темп-ра сушки Л. п. определяется как составом лакокрасочного материала (см. Пленкообразующие вещества), так и теплостойкостью пластмассы, формой изделия, толщиной его стенки и др. Основная масса раствори-

Лакокрасочные материалы для покрытий по пластмассам

Назначение покрытия (предельная темп-ра эксплуатации)	Лакокрасочные материалы, входящие в состав покрытия
Стеклопластик	
Защита от влаги и декоративная отделка (90 °С)	Феноло-формальдегидная или эпоксидная шпатлевка, полиакриловый лак или алкидная грунтовка, полиакриловая или перхлорвиниловая эмаль
То же (200 °С)	Эпоксидная шпатлевка, эпоксидная или фторопластовая эмаль
То же (300 °С)	Кремнийорганическая эмаль
Гетинакс, текстолит	
Защита от влаги, масла и бензина	Эпоксидная или эпоксидно-уретановая эмаль*
Защита от влаги, электроизоляция	Эпоксидная эмаль или эпоксидный или эпоксидно-уретановый лак**, **
Органическое стекло	
Отражение или поглощение света	Полиакриловая или эпоксидная эмаль
Декоративная отделка	Нитроцеллюлозная или алкидная эмаль
Полиамид-68	
Защита от влаги и декоративная отделка	Перхлорвиниловая эмаль
Фторопласт-4***	
Декоративная отделка и маркировка	Эпоксидно-полиамидная или фторопластовая эмаль
Полиэтилен*** и полиэтилен терефталат	
То же	Эпоксидно-полиамидная или полиакриловая эмаль
Полистирол	
Подслой под металлич. покрытие, наносимое в вакууме	Меламино-алкидный лак
Покровный слой по металлич. покрытию	Полиуретановый лак

* Наносят также на стеклопластик, эксплуатируемый в аналогичных условиях. ** Покрытие предназначено для эксплуатации внутри помещения. *** Наносят на модифицированную поверхность пластмассы.

теля должна улетучиваться из нанесенного слоя лакокрасочного материала при комнатной темп-ре. Максимальная темп-ра сушки Л. п. на поливинилхлориде — 60 °С, на полистироле — 70 °С, на полиэтилене и полипропилене — 85 °С.

Лит.: Берлин А. А., Басин В. Е., Основы адгезии полимеров, М., 1969; Ротрелл Б., Гудечек К., Комарек Я., Станек И., Поверхностная обработка пластмасс, пер. с чеш., Л., 1972. См. также лит. при ст. Лакокрасочные покрытия. М. Г. Гольдберг.

ЛАКТАМОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (polymerization of lactams, Polymerisation von Laktamen, polymérisation des lactames).

Лактамы (Л.) полимеризуются под действием катализаторов катионного типа (вода, соли аминов, неорганич. к-ты) и анионного типа (щелочные и щелочноземельные металлы, их гидриды, металлоорганич. соединения, сильные основания).

Термодинамика полимеризации. Л., как и др. соединения, полимеризуются при условии $\Delta G < 0$. Здесь ΔG — изменение термодинамич. потенциала системы, причем $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, где ΔH — изменение энтальпии, ΔS — изменение энтропии, T — темп-ра реакции, К. Уменьшение ΔG при полимеризации Л. с небольшим числом звеньев в цикле определяется в основном уменьшением энтальпии системы, при полимеризации больших слабо напряженных циклов — возрастанием энтропии. Значение ($-\Delta H$) реакции для незамещенных Л. возрастает с увеличением размера цикла, достигая максимума для 9-членного Л.,

а затем падает практически до нуля (таблица). Наличие заместителя у наиболее удаленного от гетеросвязи углеродного атома (напр., для γ - CH_3 -капролактама) приводит к значительному уменьшению ($-\Delta H$) по срав-

Изменение энтальпии при полимеризации лактамов
(1 ккал/моль = 4,1868 кдж/моль)

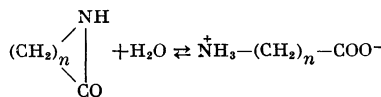
Лактам	Число атомов в цикле	ΔH , ккал/моль	
		измерено*	рассчитано
α -Пирролидон	5	0,51	от -1,3 до 1,1
α -Пиперидон	6	—	1,1—2,2
ϵ -Капролактam	7	3,3—4,0	3,0—3,8
α - CH_3 -Капролактam	7	—	2,5—3,8
β - CH_3 -Капролактam	7	—	2,6—3,0
γ - CH_3 -Капролактam	7	2,3—2,5	2,6—3,0
δ - CH_3 -Капролактam	7	—	2,6—3,0
ϵ - CH_3 -Капролактam	7	—	2,5—3,8
α - C_2H_5 -Капролактam	7	3,8	—
α - C_2H_5 -Капролактam	7	3,9	—
β - C_2H_5 -Капролактam	7	3,5	—
γ - C_2H_5 -Капролактam	7	—	2,5
γ - C_2H_5 -Капролактam	7	—	2,4
ϵ - C_2H_5 -Капролактam	7	3,5	—
ϵ - C_2H_5 -Капролактam	7	3,4	—
N- CH_3 -Капролактam	7	—	2,3
ξ -Энантолактam	8	5,2	5,3—5,7
β - C_2H_5 -Энантолактam	8	5,2	—
ϵ - C_2H_5 -Энантолактam	8	5,1	—
ξ - C_2H_5 -Энантолактam	8	6,8	—
ξ - C_2H_5 -Энантолактam	8	4,9	—
N- CH_3 -Энантолактam	8	—	3,9
η -Каприллактam	9	7,8—9,6	—
Пеларгонлактam	10	—	5,6
Каприллактam	11	—	2,8
Удеканлактam	12	—	-0,5
Лауриллактam	13	0—1,4	0

* По данным калориметрии.

нению с незамещенным Л. Введение заместителя в положение, соседнее с гетеросвязью, практически не изменяет энтальпии реакции. Значительное влияние на ΔH оказывает заместитель у атома азота: ($-\Delta H$) для N- CH_3 -капролактама и N- CH_3 -энантолактама меньше, чем для незамещенных Л. Значение ΔS_{298}^0 возрастает с увеличением лактамного цикла от $-7,3$ ккал/(моль \cdot °C) для λ -пирролидона до $4,0$ ккал/(моль \cdot °C) для ξ -энантолактама.

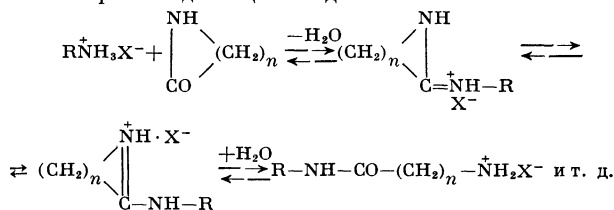
Следует отметить, что на основании данных таблицы нельзя делать окончательных выводов о реакционной способности Л. в полимеризации. Необходимо учитывать изменение энтальпии и энтропии, обусловленное существованием между молекулами Л. водородных связей. Разрушение этих связей может приводить к «активации» плохо полимеризующихся мономеров.

Катионная полимеризация. Под действием катионных катализаторов Л. полимеризуются в массе с заметной скоростью (60—70% превращения за 2—3 ч) при 220—260 °C и молярном содержании катализатора в системе ок. 1%. Схема образования активного центра при использовании в качестве катализатора воды (т. наз. гидролитич. полимеризация) приведена ниже:



Гидролитич. полимеризация носит ярко выраженный автокаталитич. характер. Рост цепи происходит в результате присоединения мономера к активному центру, а не за счет конденсации концевых групп аминокислоты (этот путь роста начинает играть значительную роль только на конечных стадиях реакции). Максимальная скорость процесса уменьшается при увеличении числа членов в цикле Л. от 7 до 13. Однако время достижения максимальной скорости для 7-членных Л. больше, чем для 8- и 9-членных.

Скорость полимеризации Л. под действием аминокислот или безводных неорганических кислот монотонно убывает во времени, индукционный период отсутствует. Присоединение мономера к активному центру происходит в результате конденсации групп $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{X}^-$ с Л. При этом образуется амидиновая соль, к-рая затем гидролизуеться выделяющейся при конденсации водой:

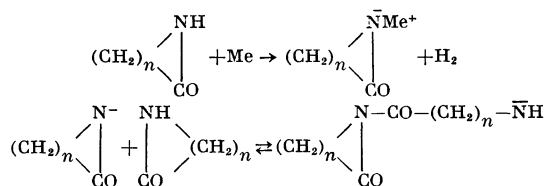


Начальные скорости полимеризации Л. с числом членов в цикле от 7 до 13 в присутствии аминокислот уменьшаются с увеличением числа членов.

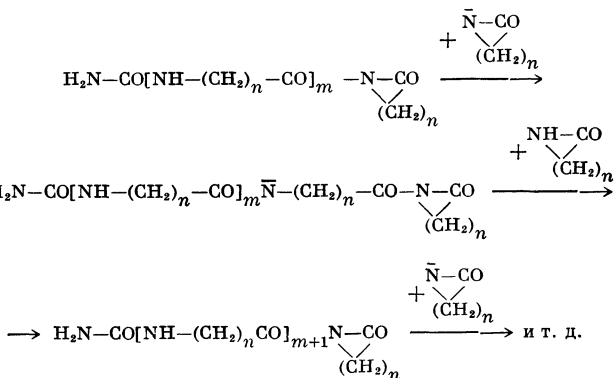
Наличие заместителя у углеродного атома приводит к резкому снижению скорости катионной полимеризации. Наибольшее влияние оказывают заместители в положении, соседнем с гетеросвязью. N- CH_3 -Капролактam не полимеризуется совсем, N- CH_3 -энантолактam полимеризуется гораздо медленнее незамещенного мономера.

Кинетика и механизм катионной полимеризации Л. наиболее подробно изучены для капролактама и энантолактама.

Анионная полимеризация. Л. полимеризуются по анионному механизму в массе с большой скоростью (60—70% превращения за 20—30 мин) при 150—220 °C и молярном содержании катализатора ок. 1%. Инициатор процесса — соль лактама, к-рая образуется, напр., при взаимодействии щелочного металла с Л.; иницирование заключается в присоединении Л. к этой соли с образованием N-ацилпроизводного:



Образовавшийся в результате иницирования анион реагирует с Л. с образованием соединения с концевыми амино- и имидной группами и аниона Л. Последний присоединяется к имидной группе, к-рая остается в процессе реакции на конце цепи:



Для ускорения полимеризации процесс проводят в присутствии т. наз. активаторов (сокатализаторов),

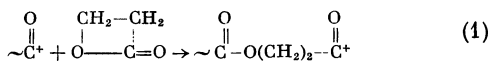
в качестве κ -рых используют N-ацилпроизводные Л. или соединения, способные ацилировать Л. в условиях полимеризации (эферы, ангидриды и галогенангидриды карбоновых κ -т). При этом механизм роста цепи такой же, изменяются только концевые группы полимера. Ингибиторы анионной полимеризации — соединения, способные реагировать с имидной группой или с сильно активными анионами, напр. вода и др. соединения с активным водородом. Активность 7-, 8- и 9-членных Л. в анионной полимеризации отличается незначительно; 5-, 6- и 13-членные Л. полимеризуются значительно хуже.

Лит.: Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Синтетические гетероцепные полиамиды, М., 1962; Бонезкая А. К., в сб.: Современные проблемы физической химии, т. 6, М., 1972; Волохина А. В., Хим. волокна, № 4, 3 (1966); Вихтерле, Себенда, Краличек, Хим. и технол. полимеров, № 7, 39 (1961), Collection of Czechosl. chem. commun., 36, 3391, 3275 (1971); там же, 37, 263, 1130 (1972).

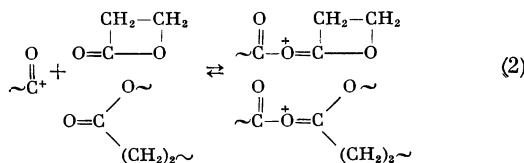
О. Б. Саламатина.

ЛАКТОНОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (polymerization of lactones, Polymerisation von Laktonen, polymérisation des lactones). Лактоны (Л.), как и сложные эфиры, способны реагировать с электрофильными и с нуклеофильными реагентами (см. Лактонов полимеры). Поэтому они могут полимеризоваться на большинство катионных и анионных катализаторов. Л. п. осуществляется также под действием ионизирующих излучений и инициаторов радикального типа. Наиболее полно изучена катионная и анионная Л. п.

Катионная полимеризация. Л. п. под действием катионных катализаторов легко протекает при комнатной темп-ре. Механизм процесса для 4-членных Л. заключается в нуклеофильной атаке атома кислорода цикла на активный растущий центр, представляющий собой ацильный катион:

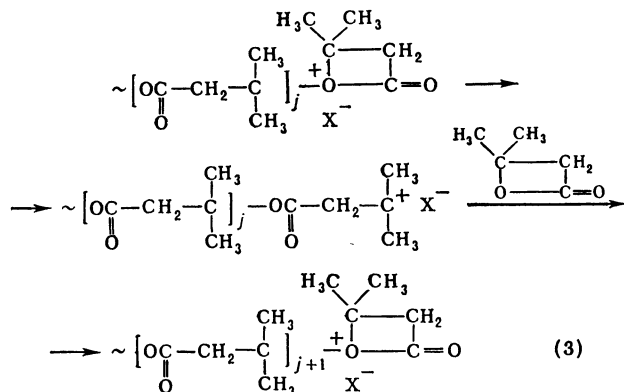


Одновременно протекает обратимая дезактивация активных растущих центров вследствие связывания их молекулами мономера и полимера:

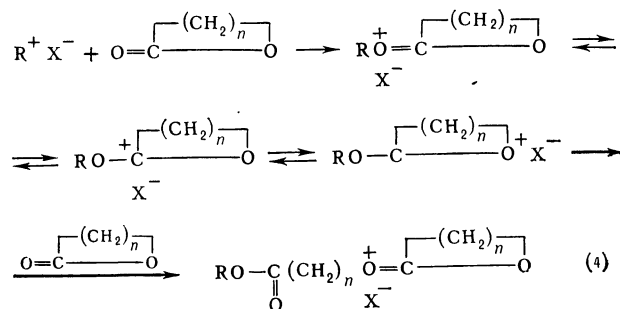


Для этого механизма характерен разрыв по ацилцикlorодной связи в лактонном цикле в процессе роста цепи. Однако при полимеризации β , β -диметил- β -пропиолактона разрыв кольца происходит по простой эфирной связи C—O с образованием стабильного карбокатиона:

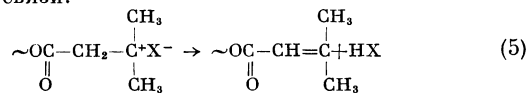
Рост цепи для 5-, 6- и 7-членных Л. протекает при атаке карбонильным атомом кислорода мономера соот-



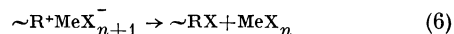
ветственно γ -, δ - или ϵ -углеродного атома активного растущего иона:



Реакции ограничения роста цепи связаны с передачей цепи на низкомолекулярные примеси нуклеофильного характера (см. Катионная полимеризация, Передача цепи). Для механизма (3) характерна также передача цепи с отщеплением протона с образованием концевой двойной связи:



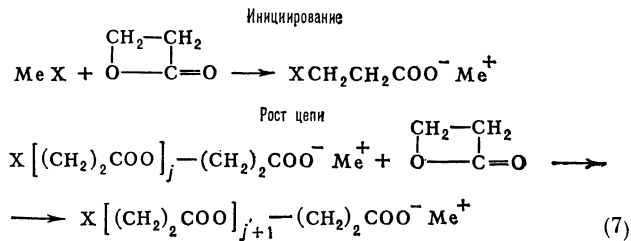
Аналогичная реакция может иметь место при повышенных темп-рах и при др. механизмах роста цепи. Кроме того, во всех случаях одной из реакций ограничения роста цепи м. б. обрыв цепи на противоине:



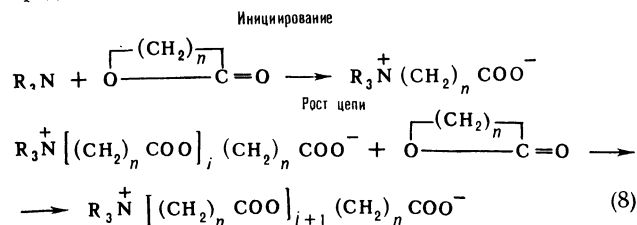
где Me — металл, X — галоген.

Анионная полимеризация. Имеются два принципиально различных пути анионной Л. п., механизм κ -рых четко доказан. Механизм определяется гл. обр. типом катализатора и строением Л.

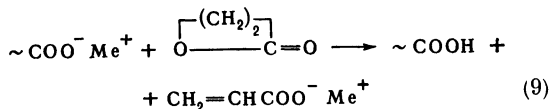
В присутствии третичных аминов, фосфинов, бетаинов, галоидных и карбоксилатных солей щелочных металлов расщепление лактонного цикла идет по простой эфирной связи C—O (алкильное расщепление). Активный растущий центр в этом случае представляет собой карбоксилатный анион. По этому механизму полимеризуются в основном β -пропиолактон и его производные:



В случае иницирования Л. п. третичными аминами, фосфинами или бетаинами растущая макромолекула представляет собой цвиттер-ион, напр.:



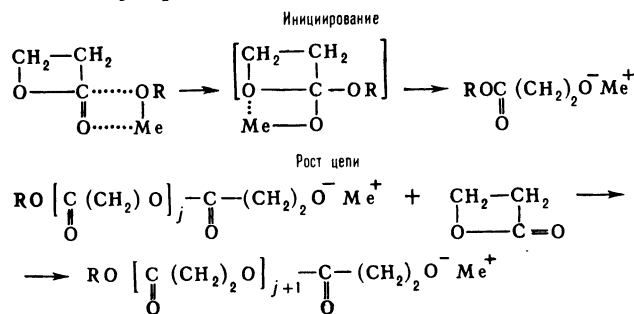
Для механизма, характеризующегося алкильным расщеплением Л. в акте роста цепи, весьма характерна передача цепи на мономер:



В результате протекания акта передачи цепи на мономер в ходе полимеризации полимер содержит концевые карбоксильные и винильные группы в соотношении 1 : 1.

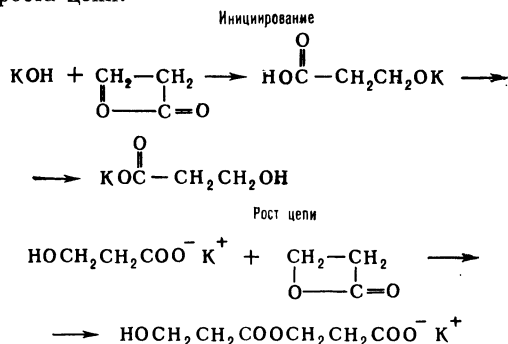
При полимеризации α -замещенных β -пропиолактона передача цепи на мономер не идет, поэтому образуются значительно более высокомолекулярные полимеры, чем при полимеризации β -пропиолактона.

В присутствии алколятов щелочных и щелочноземельных металлов и металлалкилов расщепление лактонного кольца идет по одинарной связи в группе $\text{O} - \text{C} = \text{O}$ (ацильное расщепление). Растущий активный центр представляет собой алкоксильный анион:



Полимеризация протекает без обрыва и передачи цепей, т. е. по существу с участием *живущих полимеров*. По этому механизму полимеризуются δ - и ϵ -Л. и β -Л., содержащие в α -положении электроноакцепторные заместители, благоприятствующие координации алкоксигруппы с карбонильным атомом углерода.

Л. п. под действием гидроокисей щелочных металлов протекает с ацильным расщеплением кольца на стадии иницирования и с алкильным расщеплением на стадии роста цепи:



Радиационная аполимеризация. Исследована радиационная полимеризация лишь β -пропиолактона. Процесс протекает как в твердой фазе, так и в р-ре при действии облучения мощностью дозы 0,07—70 *ма/кг* (10^3 — 10^6 *p/ч*). Выход полимера не превышает 15—20%. Мол. масса полимера, образующегося при твердофазной полимеризации, возрастает с увеличением размеров кристаллов мономера. При -78°C образуется кристаллич. полимер даже при облучении мелких кристаллов, а при -196°C — аморфный полимер. Предполагается, что акт иницирования происходит на сты-

ке кристаллов и в местах дефектов кристаллической решетки мономера. Выход и мол. масса полимера возрастают с увеличением мощности дозы излучения. После прекращения облучения образца наблюдается пост-полимеризация. При действии γ -облучения предполагается, что процесс протекает по анионному механизму.

Полимеризация м. б. инициирована также и потоком электронов.

Под действием γ -лучей β -пропиолактон сополимеризуется с акрилонитрилом, метилметакрилатом, стиролом, дикетеном, β -бутиролактоном, α, α -бис-(хлорметил)- β -пропиолактоном.

Сополимеризации. Л. способны вступать в сополимеризацию с большим кругом мономеров (см. *Лактонов полимеры*).

Реакционная способность Л. при катионной сополимеризации изменяется симбатно с их основностью (таблица).

Значения основности лактонов*

Лактон	$\Delta\nu_{\text{O-D}}$, м^{-1} (см^{-1})	pK_B
δ -Валеролактон	10100 (101)	5,10
ϵ -Капролактон	8000 (80)	5,31
γ -Бутиролактон	7200 (72)	6,12
β , β -Диметил- β -пропиолактон	4100 (41)	9,53
β -Метил- β -пропиолактон	3700 (37)	9,59
β -Пропиолактон	3200 (32)	10,06
α, α -бис-(Хлорметил)- β -пропиолактон	—	12,05

* Основность оценивалась по сдвигу полосы O-D валентных колебаний молекулы дейтерометанола в присутствии исследуемого Л. Значение pK_B рассчитывалось по ур-нию Горди.

β -Пропиолактон значительно менее реакционноспособен, чем тетрагидрофуран и 3,3-бис-(хлорметил)-оксадициклобутан, что связано с его низкой основностью. Отметим, однако, что в случае сополимеризации β -пропиолактона с 3,3-бис-(хлорметил)оксадициклобутаном образующийся сополимер имеет блочное строение, что не соответствует полученным значениям констант сополимеризации.

Л. сополимеризуются под действием катионных катализаторов с виниловыми мономерами, однако и в этом случае наблюдается нестатистический характер распределения сомономеров в цепи сополимера, причем большое влияние на состав сополимера оказывает природа растворителя и концентрация катализатора.

Активность Л. в катионной сополимеризации возрастает с увеличением числа алкильных заместителей у β -углеродного атома и понижается при увеличении числа алкильных заместителей у α -углеродного атома.

Л. легко сополимеризуются с виниловыми мономерами и под действием анионных катализаторов. Блоксополимеры Л. с виниловыми и диеновыми мономерами м. б. получены при иницировании полимеризации *живущими полимерами*.

Лит.: Сазанов Ю. Н., Усп. хим., 37, в. 6, 1084 (1968); Джавадян Э. А., Розенберг Б. А., Ениколопан Н. С., Высокомолекулярное соед., 15А, 1317 (1973); Хомяков А. К., Людовиг Е. В., ДАН СССР, 204, № 4, 877 (1971); Ефремова А. И. [и др.], Изв. АН СССР, сер. хим., № 4, 807 (1969); Yamashita V. [a. o.], Makromol. Chem., 113, 139 (1968); Фрунзе Т. М., Курашев В. В., Усп. хим., 37, в. 9, 1600 (1968). Б. А. Розенберг.

ЛАКТОНОВ ПОЛИМЕРЫ (polylactones, Poly lactone, poly lactones).

Лактоны (Л.) — внутренние циклич. эфиры оксикислот. В зависимости от типа оксикислот, образующих Л., различают β -, γ -, δ - и ϵ -Л. Положение заместителей у углеродных атомов лактонного кольца принято

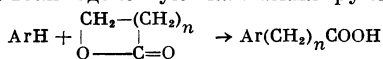
определять относительно карбонильного углерода. В качестве мономеров используют, как правило, Л. алифатич. ряда.

Свойства Л. — бесцветные жидкости с резким специфическим запахом (см. табл.); низшие Л. (напр., β-пропиолактон) — лакриматы.

Физические свойства наиболее распространенных лактонов
(1 мм рт. ст. = 133,322 н/м²)

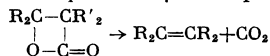
Лактон	Темп-ра плавления, °С	Темп-ра кипения, °С (мм рт. ст.)	Плотность при 20 °С, г/см ³	Показатель преломления n _D (t)
β-Пропиолактон CH ₂ -CH ₂ O—C=O	-33,4	155 (760) 51 (10)	1,1460	1,4131 (20 °С)
γ-Бутиролактон CH ₂ -(CH ₂) ₂ O—C=O	—	203-204 (760) 89 (12)	1,1441 (0 °С)	—
δ-Валеролактон CH ₂ -(CH ₂) ₃ O—C=O	12,5	218-220 (760) 88 (4)	1,0794	1,4503 (20 °С)
ε-Капролактон CH ₂ -(CH ₂) ₄ O—C=O	—	98-99 (2)	1,0693	1,4611 (22 °С)

Л. обладают многими свойствами сложных эфиров, но, как правило, реакционноспособнее последних. Реакции Л. сопровождаются раскрытием цикла. При нагревании в воде, а также в р-рах к-т или щелочей Л. гидролизуются в соответствующие оксикислоты; со спиртами образуют эфиры оксикислот, с аминами — амиды, с гидразинами — гидразиды оксикислот, т. е. во всех этих реакциях Л. служат ацилирующими агентами. С ароматич. углеводородами в присутствии к-т Льюиса Л. взаимодействуют как алкилирующие агенты:



β-Л. могут реагировать с разрывом как ацил-кислородной, так и алкил-кислородной связи с образованием соответственно производных оксикислот или замещенных к-т (см. *Лактонов полимеризация*).

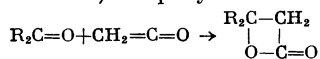
При умеренном нагревании β-Л. образуются олефины:



Высшие Л. при нагревании изомеризуются в непредельные к-ты.

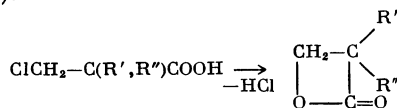
Л. сополимеризуются с виниловыми мономерами, циклич. простыми эфирами, циклич. ацетальми, циклич. аминами и амидами, N-карбоксиянгидридами аминокислот, diketеном, изоцианатами, циклич. фосфитами, а также друг с другом, причем в этом случае в качестве одного из сомономеров м. б. использован Л., к-рый не способен к гомополимеризации (напр., γ-бутиролактон).

Получение. В пром-сти и в лаборатории β-пропиолактон и его моно- и дизамещенные в β-положении получают обычно при взаимодействии кетена с соответствующими карбонильными соединениями (альдегидами или кетонами) в присутствии к-т Льюиса:

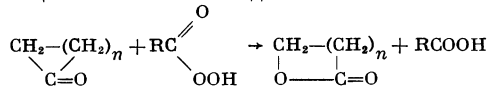


Газообразный кетен пропускают через р-р, содержащий карбонильное соединение и катализатор, при 0—20 °С. В качестве растворителя используют простые эфиры, кетоны, галогеналкилы, однако реакцию предпочтительнее проводить в р-ре самого Л. Из реакционной смеси Л. выделяют перегонкой в вакууме.

α-Замещенные β-Л. получают из β-галогензамещенных к-т (предпочтительнее использовать их соли, напр. свинцовые):



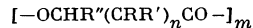
Высшие Л. обычно синтезируют, окисляя соответствующие циклич. кетоны надкислотами:



Кроме того, все Л. могут быть получены циклизацией галогено- и оксикислот и нагреванием серебряных солей дикарбонных к-т с галогенами.

Следы влаги из Л. удаляют путем кипячения с небольшими количествами (1—3%) изоцианатов (β-пропиолактон можно кипятить также с уксусным ангидридом и бутанолом). Далее Л. перегоняют в вакууме.

Полилактоны (П.) — сложные полиэферы общей ф-лы:



где R, R', R'' = H, алкил или др. радикал.

Свойства. В зависимости от молекулярной массы (1·10³ — 5·10⁵) П. — вязкие жидкости или твердые бесцветные вещества. Наиболее полно изучены поли-β-Л., являющиеся полимерами высокой степени кристалличности.

Поли-β-пропиолактон — кристаллич. продукт белого цвета; плотность при 20 °С 1,2—1,4 г/см³ (в зависимости от мол. массы). Он может существовать в двух кристаллич. модификациях: α- и β-формы с темпами кристаллизации 65 и 20 °С соответственно. Строение α-формы (период идентичности 7,02 Å) 2₁-спираль, β-формы (период идентичности 4,28 Å) — плоский зигзаг. При медленном нагревании до 65 °С β-форма может переходить в α-форму. β-Форма образуется при получении пленки из р-ра путем медленного испарения растворителя (хлороформа); при быстром испарении преобладает α-форма.

Поли-β-пропиолактон растворим в хлороформе и муравьиной к-те, нерастворим в бензоле, ацетоне, метаноле, гексане и воде. Поли-(β, β-диметил)- и поли-(α, α-диметил)-β-пропиолактоны растворяются в феноле, крезоле, трихлоруксусной кислоте лишь при нагревании, а поли-(α, α-дихлорметил)-β-пропиолактон растворим лишь в дифенилсульфиде и диметилфталате при темп-рах кипения растворителей. С увеличением мол. массы растворимость П. сильно уменьшается. Полимеры высших Л. растворимы в ароматич. и хлорированных алифатич. углеводородах.

Химич. свойства П. определяются наличием в основной цепи полимера сложнойэфирной группы (см. *Полиэфиры сложные*). П. характеризуются весьма высокой термич. стабильностью. Так, поли-β-пропиолактон в инертной атмосфере разлагается при 230—250 °С, поли-(α, α-дихлорметил)-β-пропиолактон — при 270—280 °С. В присутствии кислорода скорость деструкции значительно возрастает.

Получение. П. получают полимеризацией Л. в присутствии большинства известных катализаторов катионного и анионного типа. Температура катионной полимеризации Л. (обычно под действием к-т Льюиса, карбониевых и оксониевых солей, протонных к-т) близка к комнатной. Полимеризация Л. под действием анионных катализаторов (щелочных и щелочноземельных металлов, их оксидов, гидрооксидов, солей, а также аминов, бетаинов и др.) протекает при 50—60 °С. Поли-β-пропиолактон м. б. получен также радиационной полимеризацией β-Л. при низких темп-рах (от —80

до -196°C) или под действием инициаторов радикального типа. Подробно см. *Лактонов полимеризация*.

Применение и переработка. В промышленности пока не применяют. Однако их можно перерабатывать в волокна и пенопласты, использовать в качестве пластификаторов, а также модификаторов, повышающих устойчивость полимеров к гидролизу, свету и маслостойкость.

Изделия из П. можно изготавливать всеми известными способами переработки термопластов.

Впервые полимеризацию Л. осуществили Фихтер и Байсвенгер в 1903.

Лит.: Etienne Y., Fischer N., в кн.: Heterocyclic compounds, pt 2, N. Y.— [a. o.], 1964; Chemistry of carbon compounds, ed. E. H. Rodd, v. 1, pt B, Amst.— [a. o.], 1952; С а з а н о в Ю. Н., Усп. химии, 37, в. 6, 1084 (1968).

Б. А. Розенберг.

ЛАТЕКС НАТУРАЛЬНЫЙ (natural latex, Natural latex, latex naturel) — млечный сок тропич. каучуконосных растений, представляющий собой водную дисперсию натурального каучука. Промышленный источник получения Л. н. — бразильская гевея.

Дисперсная фаза Л. н. состоит из частиц (глобул) шарообразной или грушевидной формы размером от 0,25 до 5 мкм; средний размер — ~ 2 мкм. Глобулы Л. н. состоят из плотной эластичной каучуковой оболочки (гель-каучук), внутри к-рой находится жидкая низкомолекулярная фракция (золь-каучук). Наружная поверхность каучуковой оболочки окружена защитным слоем, состоящим из белковых веществ (в свежем собранном Л. н. их содержится $\sim 4\%$), смол, мыл и гидратно-связанной воды. По мере старения Л. н. белки постепенно гидролизуются в аминокислоты; по содержанию последних можно судить о возрасте латекса.

Адсорбированная на поверхности глобул белковая оболочка сообщает им отрицательный заряд, к-рый вместе с гидратно-связанным слоем воды обеспечивает агрегативную устойчивость Л. н. как коллоидной системы. Электрокинетич. потенциал глобул конц. Л. н. составляет 100 мВ. Нейтрализация заряда частиц или разрушение защитной оболочки под воздействием микроорганизмов, химич. или физич. факторов приводит к коагуляции Л. н.

Л. н. извлекают путем надреза (т. наз. подточки) наружного слоя коры дерева по диагонали — слева направо. Выделяющийся латекс стекает к нижнему концу надреза, а оттуда — в подставленный сосуд. Для предотвращения самопроизвольной коагуляции в Л. н. сразу после его получения вводят консервирующие агенты: аммиак (0,5—0,7%), пентахлорфенолят натрия, едкий натр, буру и др.

Содержание сухого вещества в Л. н. составляет 37—41%; для последующей переработки Л. н. подвергают концентрированию методами сливкоотделения (отстаивания), упаривания, центрифугирования. Наиболее широко применяют последний метод.

При сливкоотделении Л. н. сначала тщательно перемешивают с альбиганом натрия или аммония, поливиниловым спиртом, карбоксиметилцеллюлозой или др. агентом сливкоотделения ($\sim 0,3\%$ от массы водной фазы латекса, т. наз. серума), а затем заливают в специальные емкости. Под влиянием агентов сливкоотделения образуются крупные агрегаты частиц Л. н., всплывающие вследствие различной плотности каучука и серума, составляющей 0,91 и 1,02 г/см³ соответственно. После отстаивания в течение 4—5 сут сливают отделившийся серум, а затем концентрат Л. н.

Упаривание осуществляют нагреванием Л. н. ($\sim 70^{\circ}\text{C}$) при одновременном перемешивании. Для ускорения удаления воды процесс иногда проводят под вакуумом или в токе горячего воздуха. Аппараты для упаривания снабжают приспособлениями, предотвращающими возникновение пены и обеспечивающими удаление пленки коагулюма, образующейся на поверх-

ности Л. н. В латекс перед упариванием вводят консервирующие агенты (нелетучую щелочь, обычно КОН), защитный коллоид (казеинат калия), калийное мыло.

Концентрирование проводят также в центрифугах с частотой вращения ~ 8000 об/мин. При этом частицы каучука, обладающие меньшей плотностью, постепенно переходят в слой, прилегающий к оси вращения. Концентрат Л. н. и серум сливают через отверстия, расположенные в днище центрифуги на разном расстоянии от оси.

Свойства концентрированного Л. н. меняются в довольно широких пределах в зависимости от способа концентрирования (таблица).

Свойства натурального латекса

Показатели	До концентрирования	После концентрирования		
		сливкоотделением	упариванием	центрифугированием
Содержание, %				
сухого вещества . . .	37—41	62—65	72—75	61—62
каучука	35—38	58—63	65—69	60—61
щелочи (в пересчете на аммиак)	0,8—1,0	0,6—0,8	—	0,5—0,7
Вязкость по Брукфилду, мн-сек/м ² , или стл	4—6	30—60	9500	30—50
Поверхностное натяжение, мн/м, или дин/см	33—36	33—40	33—35	35—42
Показатель рН	11—13	10—11	10—11	10,2—10,8

Основную массу Л. н. применяют для получения натурального каучука, ок. 7% — для получения латексных изделий (перчаток, метеорологич. оболочек, различных медицинских изделий, резиновых нитей, губчатых резин), а также латексных клеев. О свойствах вулканизатов Л. н. см. *Каучук натуральный*.

Иногда изделия изготовляют из т. наз. вультекса — Л. н., в к-ром каучук свулканизован на стадии латекса путем термич. обработки (0,5—2 ч при 70°C) в присутствии серы, ультраускорителя вулканизации (напр., дибутилдитиокарбамата цинка) и ZnO. При использовании вультекса на заводах-изготовителях упрощается технология производства изделий, т. к. исключаются стадии изготовления латексных смесей и вулканизации.

Нек-рые зарубежные торговые марки Л. н.: концентрированного сливкоотделением — MAP-DM-1135X, упариванием — ревертекс стандарт и ревертекс Т, центрифугированием — данлоп С-60, гектолекс, квалитекс; наиболее распространенная марка вулканизованного Л. н. — ревультекс.

Лит.: Нобль Р. Дж., Латекс в технике, пер. с англ., Л., 1962; Blackley D. Ch., High polymer latices, v. 1—2, L.— N. Y., 1966; Madge E. W., Latex foam rubber, L., 1962; Aupetit A., Boucher M., Rev. génér. caout. et plast., 45, № 9, 991 (1968).

Д. П. Трофимович, В. В. Черная, М. И. Шепелев.

ЛАТЕКСНЫЕ ИЗДЕЛИЯ (latex articles, Latexartikel, articles en latex). Широкий ассортимент Л. и. (метеорологич. радиозондовые оболочки, перчатки различных типов, резиновые нити, изделия из губчатых резин и др.) обусловлен простотой технологии их производства и возможностью легкой механизации и автоматизации всех стадий процесса. Применение латексов позволяет получать резиновые изделия, к-рые не могут быть изготовлены из твердых каучуков, напр. тонкостенные бесшовные. Кроме того, замена п-ров каучука (резиновых клеев) латексом при изготовлении нек-рых изделий исключает необходимость применения токсичных и пожароопасных органич. растворителей.

Технология производства латексных изделий

Технологич. схема производства большинства Л. и. включает след. основные стадии: 1) приготовление

латексной смеси, 2) получение полуфабриката (геля), 3) уплотнение геля, 4) сушку изделия, 5) его вулканизацию.

Приготовление латексной смеси. Основная задача при составлении латексных смесей — правильный выбор типа латекса. Так, Л. и. с высокой прочностью при растяжении получают при использовании натурального или синтетич. карбоксилатного латекса. При изготовлении Л. и., стойких к действию масел и растворителей, применяют бутадиен-нитрильные или хлоропреновые латексы. Низкая газопроницаемость и высокая озоностойкость м. б. достигнута при использовании хлоропренового латекса или искусственного латекса бутилкаучука.

Способы переработки латекса существенно зависят от его коллоидно-химич. свойств, определяемых природой и содержанием эмульгатора, степенью насыщенности поверхности глобул эмульгатором, размером глобул, вязкостью, концентрацией, стойкостью к действию высоких и низких темп-р и др. Латексы, стабилизированные анионоактивными эмульгаторами, позволяют получать Л. и. методами желатинирования, коагулянтного махания и ионного отложения (см. ниже). Эти методы неприменимы для латексов с неионогенными эмульгаторами, обладающих высокой агрегативной стабильностью. Высокое содержание эмульгатора, обеспечивающее полное насыщение поверхности глобул латекса, позволяет вводить в смесь значительное количество наполнителей, но обуславливает низкие механич. свойства и невысокую водостойкость Л. и. Кроме того, высокая (более 60%) степень насыщенности поверхности глобул эмульгатором может отрицательно сказываться на получении Л. и. указанными выше методами. О свойствах латексов см. *Латекс натуральный, Латексы синтетические.*

В состав латексных смесей, кроме обычных ингредиентов резиновых смесей (*вулканизирующих агентов, ускорителей вулканизации, активаторов вулканизации, антиоксидантов, наполнителей, пластификаторов* и др.), вводят поверхностно-активные вещества, так наз. стабилизирующие добавки, способствующие снижению устойчивости коллоидной системы, загустители, пеногасители, антисептики и др.

Для вулканизации смесей используют те же системы, что и для изделий из твердых каучуков. Карбоксилатные латексы вулканизуют с использованием солей Zn, Ca и Mg, являющихся одновременно стабилизирующими агентами при ионном отложении.

Ускорителями вулканизации служат гл. обр. ультраускорители (дитиокарбаматы, тиурамы), т. к. при изготовлении смесей из латексов исключается опасность *подевулканизации*. Широко используют также тиазолы и гуанидины. Ускорители вулканизации, помимо своего основного назначения, могут оказывать существенное влияние на коллоидно-химич. и технологич. свойства смесей. Напр., в присутствии цинковой соли меркаптобензотиазола повышается вязкость смесей из натурального латекса.

Введение активатора вулканизации ZnO в латексы, содержащие аммиак, приводит к их медленной стабилизации. В этом случае устойчивость смеси повышают, удаляя предварительно аммиак из латексов или вводя в смесь дополнительный стабилизатор коллоидной системы.

В латексные смеси вводят те же пластификаторы, антиоксиданты и антиозонанты, что и в смеси на основе твердых каучуков.

Порошкообразные наполнители (каолин, мел, литопон, высокодисперсная SiO₂, сажа) обычно не способствуют эффективному повышению механич. свойств изделия. Введение этих ингредиентов позволяет снизить стоимость Л. и., повысить их жесткость, изменить окраску. Для улучшения механич. свойств Л. и. при-

меняют резорцино-формальдегидные, феноло-формальдегидные, мочевино-формальдегидные смолы, латексы поливинилхлорида и полистирола, щелочной сульфатный лигнин. Действие смол наиболее эффективно в том случае, когда их синтез происходит непосредственно в латексе (в процессе гелеобразования или вулканизации) или при введении смолы в стадии резолы в процессе получения латекса. В последнем случае дальнейшая поликонденсация протекает одновременно с полимеризацией мономера.

Важное значение в рецептуре латексных смесей имеют поверхностно-активные вещества: 1) анионные (мыла олеиновой к-ты, синтетич. жирных к-т и к-т каифоли, натриевая соль продукта конденсации β-нафталинсульфокислоты с формальдегидом — диспергатор НФ, казеин, карбоксиметилцеллюлоза и др.), 2) неионогенные (продукты конденсации моноалкилфенолов с окисью этилена — продукт ОП-7 или олеиновой к-ты с окисью этилена — эмульфор А и др.) и 3) катионные (амины, соли четвертичного аммония и др.). Эти добавки служат смачивающими и диспергирующими агентами, стабилизаторами латексных смесей, латексной пены, суспензий и эмульсий ингредиентов и т. д.

В случае необходимости повышения вязкости латексов применяют так наз. загустители, к-рые образуют вязкие водные р-ры или способствуют созданию тиксотропных структур. Загустителями служат синтетич. полимеры (соли полиакриловой к-ты и щелочных металлов, полиакриламид, поливиниловый спирт и др.), природные высокомолекулярные вещества и их производные (карбоксиметилцеллюлоза, крахмал, казеин и др.).

Для предотвращения образования пены при перемешивании латекса и латексных смесей применяют пеногасители — эмульсии *кремнийорганических жидкостей*, высшие спирты C₈—C₁₂, минеральные масла и др. При наличии в смеси ингредиентов, к-рые могут разрушаться под влиянием бактерий (казеин, костный клей, крахмал и др.), применяют антисептики — соединения фенолртути, бутилолова, фтор-силикат натрия, хлорированные фенолы.

Все ингредиенты вводят в латекс в виде водных р-ров, суспензий или эмульсий. При этом размер частиц суспензий или эмульсий должен быть близок к размеру глобул латекса, а применяемый для их стабилизации диспергатор должен мало отличаться по своей поверхностной активности от поверхностно-активного вещества в самом латексе; рН эмульсий или дисперсий, вводимых в латекс, должен быть равен рН латекса.

Дисперсии твердых ингредиентов получают их измельчением в водном р-ре диспергатора, гл. обр. в шаровых мельницах, а также в вибро- и коллоидных мельницах, мельницах «атриттор». В шаровых мельницах получают дисперсии со средним размером частиц 0,4—10,0 мкм (продолжительность обработки 24—72 ч при частоте вращения корпуса мельницы 20—50 об/мин). Поскольку разные вещества обладают различной способностью к диспергированию, дисперсии каждого ингредиента чаще готовят отдельно, однако в нек-рых случаях эти процессы можно совместить. Типичные составы дисперсий нек-рых ингредиентов (в мас. ч.): 1) сера — 50, диспергатор НФ — 5, бентонит — 1, вода — 44; 2) сажа ДГ-100 — 50, диспергатор НФ — 5, вода — 95.

Водные эмульсии жидких ингредиентов готовят в быстроходных мешалках (частота вращения 300—1000 об/мин), коллоидных мельницах, дисковых эмульсификаторах. Продолжительность процесса составляет обычно 0,5—2 ч. Стабилизаторы эмульсий предварительно растворяют в воде или синтезируют при эмульгировании. В последнем случае одно из исходных со-

единений для синтеза (напр., жирную к-ту) предварительно смешивают с эмульгируемым ингредиентом, а второе (напр., щелочь) — с водной фазой. Типичный состав эмульсии жидкого ингредиента (в мас. ч.): дибутилсебацнат — 50, олеат триэтанолamina — 4, вода — 46.

При изготовлении латексных смесей целесообразно использовать свежеприготовленные дисперсии и эмульсии ингредиентов. В случае хранения их следует непрерывно перемешивать (частота вращения мешалок 30—40 об/мин), не допуская вспенивания. Важное значение при изготовлении латексной смеси имеет порядок введения ингредиентов. Обычно в латекс сначала вводят р-ры стабилизаторов коллоидной системы, а затем дисперсии вулканизирующих агентов, ускорителей вулканизации, антиоксидантов, наполнителей, эмульсии пластификаторов и, наконец, дисперсию ZnO.

Для смешения латекса с дисперсиями, эмульсиями, р-рами ингредиентов используют емкости, снабженные рубашками для охлаждения или нагрева и мешалками с переменной частотой вращения. Внутренняя поверхность емкости должна быть эмалированной или иметь антикоррозионное покрытие. Р-ры, дисперсии и эмульсии ингредиентов вводят в латекс при непрерывном перемешивании. Частота вращения мешалки в пределах 30—40 об/мин позволяет исключить пенообразование, затрудняющее равномерное смешение. Продолжительность изготовления латексной смеси составляет 30—60 мин.

В ряде случаев после введения всех необходимых ингредиентов смесь «вызревает» 6—24 ч при 20—60 °C и медленно перемешивании. При этом изменяются коллоидно-химич. характеристики смеси (падает рН, возрастает вязкость и др.), повышается ее однородность и улучшаются технологич. свойства. В ходе вызревания (особенно при повышенной темп-ре) полимер в латексе частично вулканизуется.

Получение полуфабрикатов. Большинство способов получения Л. и.—ионное отложение, коагулянтное макание, термосенсибилизация, электроотложение, желатинирование, многократное макание — основано на выделении (коагуляции) полимера в результате астабилизации коллоидной системы (напр., под действием электролитов) или удаления влаги из латексной смеси (высушивания). Л. и., к-рые получают погружением формы в латексную смесь, наз. маканы м. и. При ионном отложении формы, моделирующую изделие, погружают сначала в т. наз. фиксатор, представляющий собой водный р-р электролита (CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), загущенный каолином или «белой сажей», а затем сразу же в латексную смесь. После образования слоя геля необходимой толщины форму с гелем извлекают из смеси. Способ отличается высокой производительностью (при одно- или двукратном погружении формы в латексную смесь можно получать Л. и. толщиной до 2 мм) и широко используется в пром-сти.

Разновидность ионного отложения — т. наз. коагулянтное макание; в этом случае фиксатором служит незагущенный р-р электролита в летучем растворителе (спирте, ацетоне). Форму после подсушивания на ней фиксатора (обычно 1—3 мин при комнатной темп-ре) погружают в латексную смесь и наращивают гель определенной толщины.

В способе, основанном на т. наз. термосенсибилизации, используют латексные смеси, к-рые содержат агенты [поливинилметилловый эфир (лутанол М-40), итевин М-50), меркаптобензимидазолят натрия и др.], вызывающие астабилизацию латекса при погружении в него формы, нагретой до 60—100 °C. Содержание термосенсибилизирующего агента в смеси составляет обычно 1—3 мас. ч. (здесь и далее — в расчете на 100 мас. ч. каучука в латексе). Для обеспечения стабильности латексных смесей при комнатной темп-ре

в них вводят казеин или др. стабилизаторы. Скорость отложения геля при термосенсибилизации выше, чем при ионном отложении. Напр., в случае получения Л. и. с толщиной стенки 0,8 мм из вулканизованного натурального латекса «ревультекс» (см. Латекс натуральный) продолжительность образования геля при ионном отложении составляет 9 мин, при термосенсибилизации — 40 сек. Способ термосенсибилизации применяют гл. обр. для изготовления различных изделий медицинского назначения.

При желатинировании смесь заливают в форму, конфигурация к-рой определяет форму готового изделия. Смесь содержит желатинирующие агенты (чаще всего 2—10 мас. ч. ZnO в смеси с 1—5 мас. ч. NH_4Cl и 1—4 мас. ч. NH_4OH или 1—3 мас. ч. Na_2SiF_6), под действием к-рых гель образуется при комнатной темп-ре за 1—5 мин. Этим способом можно изготавливать Л. и., в том числе пустотелые, любых размеров и с различной толщиной стенки, а также изделия сложной конфигурации [напр., рабочие органы («пальцы») чае-сборочных машин, технич. толстостенные перчатки с рифами на ладонной части, нек-рые виды резиновой обуви]. Способ лежит в основе получения губчатых резин из латекса.

При электроотложении глобулы латекса, имеющие отрицательный заряд, оседают в электрич. поле на аноде, образуя слой геля. Достоинство способа — возможность быстрого получения прочного геля сравнительно большой толщины при небольшом расходе энергии. Так, при плотности электрич. тока, равной 400 а/м², можно за 1 мин получить слой толщиной 1,4 мм. Недостатки способа — необходимость предотвращать газовыделение на аноде, обусловленное электролизом солей серума, т. к. в противном случае м. б. получены пористые пленки, а также трудность получения разнотолщинных пленок. Способ электроотложения не нашел широкого применения. Наиболее целесообразная область его использования — нанесение покрытий на металлич. детали.

При многократном макании форму, моделирующую изделие, многократно (3—5 раз в зависимости от толщины стенки изделия) погружают в латексную смесь. Слой смеси, остающийся на форме после каждого ее погружения, сушат 5—10 мин при комнатной темп-ре. Способ малопродуктивен и находит применение только при получении Л. и. с толщиной стенки до 0,2 мм.

Уплотнение геля. При получении многих Л. и. гель подвергают уплотнению, при к-ром происходит медленное самопроизвольное сближение глобул (см. Силерезис). Процесс обычно проводят, выдерживая форму с гелем в воде в течение 1—4 ч при 25—30 °C. Его скорость возрастает при повышении темп-ры, уменьшении содержания в латексе поверхностно-активных веществ, улучшении аутогезионных свойств полимера. В результате уплотнения геля повышаются его механич. свойства (модуль и прочность при растяжении, относительное удлинение), что необходимо для проведения дальнейших операций при изготовлении Л. и., и, кроме того, ускоряется сушка изделий.

Сушка. Обычно Л. и. сушат 2—15 ч в сушильных камерах в токе горячего воздуха при постепенном повышении темп-ры от 40 до 70—80 °C. Один из путей сокращения продолжительности сушки — применение комбинированного нагрева токами промышленной частоты и ИК-лучами. Необходимость резкого увеличения продолжительности сушки при увеличении толщины слоя геля препятствует получению Л. и. с толщиной стенки более 2—3 мм. Быстрая сушка приводит к удалению влаги только с поверхности геля, что может вызывать его растрескивание и преждевременную вулканизацию поверхностной пленки, препятствующую дальнейшей диффузии влаги из геля к его поверхности.

Вулканизацию проводят, как правило, в камерах в среде горячего воздуха при 100—140 °С. Л. и вулканизуют на формах или в свободном состоянии; в последнем случае их помещают в камеры на противнях, заполненных тальком.

Виды латексных изделий и их свойства

Метеорологические радиозонды и шаропилотные оболочки изготовляют из хлоропренового латекса, в к-рый вводят 25 мас. ч. дибутилсебацината. Гель латексной смеси, полученный ионным отложением на ребристых формах, подвергают уплотнению в воде, снимают с формы, раздувают в 2—4 раза сжатым воздухом и сушат в раздутном состоянии 1,5—2 ч при постепенном повышении темп-ры от 30 до 45 °С. Затем воздух из внутренней части оболочки эвакуируют, опудривают оболочку тальком и вулканизуют при 120 °С в сложенном состоянии. Операции, связанные с получением геля, автоматизированы. Раздувку, сушку и вакуумирование оболочки осуществляют также автоматически на пульсирующем конвейере; при этом контролируют напряжение, возникающее при раздувке, т. к. его постоянство обеспечивает получение оболочек со стабильными свойствами (табл. 1).

Таблица 1. Основные показатели метеорологических оболочек, выпускаемых в СССР

Марка оболочки	Начальный диаметр, см	Масса, г	Фактор качества*	Средняя высота подъема, км
100	100	400	0,75	18
150	150	800—950	0,70	28
200	200	1500—1600	0,65	30

* Отношение удлинения при разрыве, полученного при испытании готового изделия, к среднему удлинению при разрыве образцов, вырезанных из оболочек той же партии.

Резиновые перчатки изготовляют из натурального центрифугированного (хирургич. и диэлектрич. перчатки), хлоропренового (анатомич. и технич. перчатки) и бутадиен-нитрильного (бензо- и маслостойкие перчатки) латексов. Состав латексной смеси для получения хирургич. перчаток (в мас. ч.): каучук натурального латекса («квалитекс») — 100; сера — 0,25; диэтилдитиокарбамат цинка — 1; тетраметилтиурамдисульфид — 2; ZnO — 2; фенил-β-нафтиламин — 0,5; КОН — 0,5.

Технология изготовления перчаток различного типа (табл. 2) включает след. основные операции: получение геля на формах ионным отложением, сушку геля, вулканизацию на форме, съем с формы, промывку и сушку изделия. При изготовлении диэлектрич. перчаток гель перед сушкой отмывают от электролитов для повышения диэлектрич. прочности изделия. В тех случаях, когда перчатки получают на трикотажной основе, ионное отложение проводят на надетой на форму трикотажной перчатке, предварительно обработанной фиксатором.

Легкую резиновую обувь изготовляют из натурального и нек-рых синтетич. (напр., хлоропренового) латексов. Гель получают ионным отложением на формах; для увеличения толщины подошвы после наращивания слоя геля определенной толщины форму поднимают таким образом, чтобы в латексную смесь была погружена только ее нижняя часть. Если ионное отложение проводят на гравированных формах, образуется изделие с рельефным рисунком. Гель после подсушивания до содержания в нем 8—12% влаги снимают с гравированной формы, выворачивают, надевают на другую (гладкую) форму, нагретую до 40—50 °С, и вулканизуют.

Таблица 2. Основные показатели резиновых перчаток, выпускаемых в СССР

Тип перчаток	Толщина стенки, мм	Прочность при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²)	Относительное удлинение, %	Набухание в смеси бензина с бензолом (3:1), %	Сила тока утечки после пребывания под напряжением 3,5 кв в течение 1 мин, ма
Хирургические	0,2	30 (300)	840	—	—
Масло- и бензостойкие .	0,7	10 (100)	700	30	—
Диэлектрические . . .	0,7	15 (150)	700	—	3,5

Для изготовления резиновых нитей применяют натуральный латекс, концентрированный центрифугированием или сливкоотделением (см. *Латекс натуральный*), а также искусственный латекс изопренового каучука (см. *Латексы синтетические*). Состав латексной смеси (в мас. ч.): каучук натурального латекса — 100; сера — 1; диэтилдитиокарбамат цинка — 1,5; ZnO — 3; белый пигмент — 7,5; фенил-β-нафтиламин — 2; светостабилизатор — 2; КОН — 0,6. Нити изготовляют на агрегатах непрерывного действия. Латексную смесь после ее вызревания в течение 20—24 ч и вакуумирования (эту операцию проводят для удаления из латексной смеси воздушных пузырей) выдавливают через фильтры со скоростью 9—12 м/мин в раствор коагулянта (напр., 25%-ную CH₃COOH), промывают (ванны длиной 7—10 м, темп-ра воды 80 °С), сушат и вулканизуют в вулканизационных камерах (1—4 ч при 125 °С), опудривают, наматывают на барабаны и довулканизовывают 4—6 ч при 80 °С. Давление латексной смеси, поступающей в фильтры, автоматически поддерживается постоянным; этим обеспечивается получение нитей заданной толщины, к-рая может изменяться в пределах 0,2—1 мм.

Лит.: Синтез латексов и их применение, Л., 1961; Проблемы синтеза и переработки латексов, М., 1968; Радиозондовые оболочки, Л., 1968. См. также лит. при ст. *Латекс натуральный*, *Латексы синтетические*.

Д. П. Трофимович, В. В. Черная, М. И. Шенелев.

ЛАТЕКСНЫЕ КЛЕИ (latex adhesives, Latexklebstoffe, colles au latex) — клеи на основе натурального или синтетич. латексов. Кроме обычных ингредиентов латексных смесей — стабилизаторов коллоидной системы, вулканизующих агентов, ускорителей и активаторов вулканизации, антиоксидантов и др. (см. *Латексные изделия*), в состав Л. к. вводят добавки, способствующие повышению их клеящей способности: растительные и минеральные масла, дибутилфталат, канифоль, животные клеи, казеин, альбумин крови, силикат натрия, крахмал и др. Для наиболее полного взаимодействия полимера с этими добавками в латексную смесь добавляют вещества (напр., этиловый спирт), вызывающие частичную астабилизацию (разрушение защитной оболочки) глобул полимера. Иногда клеящую способность Л. к. повышают предварительным окислением полимера, напр. перекисью водорода. Для повышения вязкости Л. к. применяют загустители (напр., мездровый клей, казеинат аммония, полиакрилаты), для повышения водостойкости — меламино-формальдегидную смолу.

Л. к. изготовляют таким же образом, как и смеси для латексных изделий.

Л. к. применяют гл. обр. вместо *резиновых клеев* (р-ров каучуков или резиновых смесей в органич. растворителях). Основные преимущества Л. к. перед резиновыми клеями: 1) низкая вязкость при высоком (до 60% по массе) содержании сухого вещества (вследствие высокой вязкости резиновых клеев их концентрация

м. б. не более 12%); 2) отсутствие в составе Л. к. токсичных и огнеопасных растворителей; 3) отсутствие у большинства Л. к. неприятного запаха. В отличие от клеев животного происхождения (см. *Клеи природные*), Л. к. не подвергаются плесневению. Недостаток Л. к. — большая продолжительность сушки, чем для резиновых клеев.

Прочность клеевых соединений, получаемых с применением Л. к. и резиновых клеев, практически одинакова. Присутствие в Л. к. гидрофильных поверхностно-активных веществ обуславливает склонность клеевых соединений к набуханию в воде, приводящему к снижению их прочности; после высыхания прочностные свойства таких соединений восстанавливаются.

Л. к. могут быть нанесены на склеиваемые поверхности пульверизатором, кистью, а также способами облива, макания или шпрединоования. Поверхность некр-рых материалов (напр., кожу, резину, металлы) перед склеиванием предварительно очищают и обрабатывают различными способами с целью повышения адгезии. В случае необходимости (напр., при эксплуатации изделия в условиях повышенных темп-р) Л. к. могут быть вулканизованы.

Высокие адгезионные и когезионные свойства Л. к. позволяют применять их в самых различных отраслях промышленности.

В производстве обуви с помощью Л. к. склеивают кожаный верх с подошвой из каучука или резины, клеивают внутренние детали, собирают заготовки. На предварительно очищенную и отшерохованную поверхность кожи или резины наносят один слой Л. к., а через 20—30 мин — другой. Когда слой Л. к. становится совершенно прозрачными, склеиваемые детали соединяют друг с другом, прикатывая или обжимая места склейки. Состав некр-рых обувных Л. к. приведен ниже (в мас. ч.): 1) каучук в натуральном латексе — 100; сера — 1,75; ZnO — 5; каптакс — 1,25; неозон Д — 0,5; натриевая соль к-т канифоли (смачиватель) — 0,5; 2) каучук в хлоропреновом латексе — 100; ZnO — 5; неозон Д — 0,5; натриевая соль к-т канифоли — 2; 3) каучук в натуральном латексе — 100; костный клей — 200; формалин — 60; α -нафтол — 10.

Л. к. применяют для наклеивания корешков переплетов, брошюрования книг, заклеивания коробок, пакетов, наклеивания этикеток. Для ускорения «схватывания» в Л. к. иногда вводят органич. растворители. Корешки переплетов, предварительно отшерохованные для лучшего поглощения клея, пропускают под промывающим валком. Состав некоторых Л. к., применяемых в переплетном деле, приведен ниже (в мас. ч.): 1) каучук в натуральном латексе — 100; олеат натрия — 15,5; сера — 2; ZnO — 2; дибутилдитиокарбамат цинка — 4; неозон Д — 1; 2) каучук в бутадиен-стирольном латексе — 100; олеат натрия — 0,5; сера — 0,75; ZnO — 3; диэтилдитиокарбамат цинка — 1; казеинат аммония — 1; меламино-формальдегидная смола — 1; 3) поливинилацетат в дисперсии — 100; олеат натрия — 0,5; дибутилфталат — 12; казеинат аммония — 0,5.

В деревообрабатывающей промышленности Л. к. применяют для склеивания деревянных поверхностей (шлифованных, струганых, отпиленных), напр. при изготовлении фанеры. Оптимальная влажность дерева, необходимая для получения прочных клеевых соединений, 8—12%. Слой Л. к. наносят на обе склеиваемые поверхности, к-рые затем соединяют и прессуют от 15 мин до 2 ч под давлением 0,1—1,2 Мн/м² (1—12 кгс/см²). При изготовлении фанеры применяют горячее прессование (70—100 °С, избыточное давление 0,35 Мн/м² (3,5 кгс/см²)).

В строительной технике с помощью Л. к. приклеивают линолеум и плитки из полимерных материалов, а также паркет к различным основаниям пола.

В производстве текстильных материалов и ковров Л. к. применяют для соединения хлопчатобумажных, шерстяных и льняных нитей без образования узлов. Состав такого клея (в мас. ч.): каучук в натуральном латексе — 100; этиловый спирт — 5; ZnO — 10.

В производстве абразивных материалов Л. к., содержащие меламино-формальдегидную смолу, наносят на тканевую или бумажную основу, а затем распыляют абразив.

Л. к. широко применяют для склеивания пенополистирола, пенорезины, поливинилхлорида, а также для приклеивания керамики, материалов, стекла, металлов к бумаге, полистиролу, тканям, коже и др. Ниже приведен состав клея для приклеивания алюминиевой фольги к бумаге (в мас. ч.): каучук в хлоропреновом латексе — 100; ZnO — 15; неозон Д — 2; казеинат аммония — 20; силикат натрия — 0,25.

При изготовлении клейких лент на бумагу наносят клей на основе акрилатного латекса, содержащие добавки бутилацетата и монохлорбензола.

Лит. см. при ст. *Латекс натуральный*, *Латексы синтетические*. Д. П. Трофимович, В. В. Черная, М. И. Шепелев.

ЛАТЕКСНЫЕ КРАСКИ — см. *Эмульсионные краски*.

ЛАТЕКСЫ СИНТЕТИЧЕСКИЕ (synthetic latexes, synthetische Latizes, latex synthétiques).

Содержание:

Свойства и методы испытаний	48
Получение	52
Агломерация глобул	54
Концентрирование	54
Модификация	55
Применение	55

Латексы синтетические — коллоидные системы, представляющие собой водные дисперсии синтетич. полимеров. Макромолекулы полимера находятся в Л. с. в виде глобулярных агрегатов (см. *Глобулы*). Коллоидная система Л. с. стабилизирована *поверхностно-активными веществами* (эмульгаторами). Большинство Л. с. — водные дисперсии эластомеров, образующиеся непосредственно в результате эмульсионной полимеризации. Некоторые Л. с. изготовляют диспергированием в воде «готовых» полимеров (напр., бутилкаучука, синтетического изопренового каучука). Такие дисперсии обычно называют *искусственными латексами*. К Л. с. относят также водные дисперсии термoplastов (напр., поливинилацетата, поливинилхлорида), образующиеся при эмульсионной или суспензионной полимеризации.

Л. с. делят в зависимости от химич. состава полимера на бутадиен-стирольные, бутадиен-нитрильные, хлоропреновые и др. (табл. 1).

Свойства и методы испытаний. Размер глобул (см. табл. 1) оказывает существенное влияние на вязкость латекса при высоком содержании в нем сухого вещества (см. рисунок), а также на его стабильность. Последняя тем выше, чем меньше размер глобул. Для определения размера глобул применяют методы нефелометрии и электронной микроскопии; при неполном насыщении поверхности глобул эмульгатором пользуются методом адсорбционного титрования латекса р-ром эмульгатора.

Концентрация Л. с. изменяется в пределах 18—75% (см. табл. 1); ее определяют по сухому остатку навески латекса, высушенной при 70—105 °С до постоянного значения массы, или по количеству полимера, выделенного из навески латекса спиртом и высушенного до постоянного значения массы.

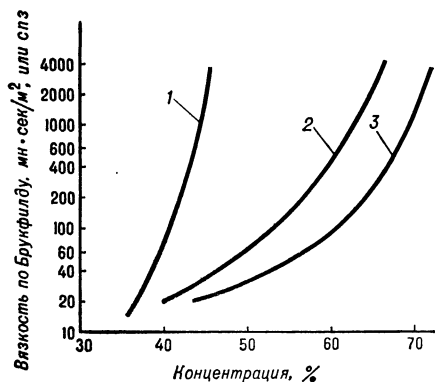
Вязкость Л. с. зависит не только от размера глобул, но также и от способа получения Л. с., их концентрации, типа и количества эмульгатора. Латексы с концентрацией выше 30% ведут себя как неньютоновские жидкости; их вязкость обычно определяют на реовискометре Гешлера или вискозиметре Брукфилда.

Таблица 1. Свойства некоторых синтетических латексов

Тип полимера в латексе	Тип эмульгатора	Средний диаметр глобул, нм (Å)	pH	Сухой остаток, %	Марка (страна)
Бутадиен-стирольные латексы					
Сополимеры бутадиена со стиролом в соотношении (мас. ч.) 70 : 30 70 : 30 50 : 50 50 : 50	Натриевая соль синтетич. жирных к-т	80 (800)	10,0	30	СКС-30ШХП (СССР)
	—	300 (3000)	10,5	65	Полисар 725 (Канада)
	Мыло к-т канифоли	150 (1500)	10,5	49	2002 (США)
	То же	160 (1600)	11,5	62	Южитекс 2107 (Франция)
Стирол-бутадиеновые латексы					
Сополимеры стирола с бутадиеном в соотношении (мас. ч.) 70 : 30 65 : 35 80 : 20	Аммониевая соль жирной к-ты	100 (1000)	9,5	49	Плиолит 170 (США)
	Некаль	110 (1100)	9,0	45	СКС-65ГП (СССР)
	Анионоактивный*	80 (800)	8,5	50	Полисар 776 (Канада)
Бутадиен-нитрильные латексы					
Сополимеры бутадиена с акрилонитрилом в соотношении (мас. ч.) 80 : 20 72 : 28 60 : 40 55 : 45	Мыло жирных к-т	160 (1600)	10,3	63	Полисар 761 (Канада)
		60—80 (600—800)	9,0	45	
	Калиевая соль синтетич. жирных к-т	60—80 (600—800)	8,5—9,5	40—42	СКН-40П (СССР)
		Анионоактивный*	250 (2500)	9,0	42,5
Сополимер со средним содержанием акрилонитрила	То же	90 (900)	9,0	40	AL-911 (Великобритания)
Сополимер с высоким содержанием акрилонитрила	—	120 (1200)	8,5	40	Хайкар 1571 (США)
Хлоропреновые латексы					
Полихлоропрен То же » » »	Анионоактивный*	—	10,0—11,0	45—50	Наирит ЛНТ-1 (СССР)
	То же	80 (800)	10	40—45	Наирит Л-7 (СССР)
	»	—	12,5	50	Неопрен 750 (США, Япония)
	»	120 (1200)	11,5—12,4	38,5	Неопрен 736 (США, Япония)
	»	130 (1300)	13	50	Пербунап С-МК (ФРГ)
Карбоксилатные латексы					
Сополимер бутадиена с акрилонитрилом и с метакриловой к-той в соотношении (мас. ч.) 60 : 40 : 3 То же »	Некаль + лейканол	—	4—5	40	СКН-40-1-ГП (СССР)
	—	40 (400)	9,5	40	Хайкар латекс 1577 (США)
	Анионоактивный*	—	8,5—9,5	37	Брон 1574 (Великобритания)
Сополимер бутадиена со стиролом и с метакриловой к-той в соотношении (мас. ч.) 70 : 30 : (1,5—4) То же	Некаль	—	7,0	20	СКС-30-1 (СССР)
	—	—	8,5—9,5	49	Дау латекс 540 (США)
Сополимер бутадиена с метакриловой к-той в соотношении (мас. ч.) 100 : 2	Некаль	100 (1000)	8,0—9,5	18	СКД-1 (СССР)
Винилпиридиновые латексы					
Сополимер бутадиена со стиролом и 2-винилпиридином в соотношении (мас. ч.) 70:15:15	Мыло жирной к-ты и к-т канифоли	80 (800)	10,5—11,5	40	Джен-Тэк, Пиратекс (США), Полисар 781 (Канада), Нипол SL854FS (Япония)
Сополимер бутадиена с 2-метил-5-винилпиридином в соотношении (мас. ч.) 90:10	Мыло синтетич. жирных к-т	80 (800)	10,0—11,2	26	ДМВП-10X (СССР)
Искусственные латексы бутилкаучука					
Сополимер изобутилена с небольшим количеством изопрена То же	—	300 (3000)	5,5	61—65	Инджебутиллатекс 100 (США)
	Олеат калия	350 (3500)	10,5	45	Латекс бутилкаучука (СССР)
Искусственные латексы изопренового каучука					
1,4-цис-Полиизопрен То же	Анионоактивный*	700 (7000)	10,5	65	Карифлекс IR-700 (США)
	Калиевая соль к-т канифоли	500 (5000)—700 (7000)	10,5	60	Латекс цис-полиизопрена (СССР)
Полистирольный латекс					
Полистирол	Анионоактивный*	—	8,0	50	Дау 586 (США)
Поливинилхлоридные латексы					
Поливинилхлорид То же	Анионоактивный*	—	8,0	52	Плиовиклатекс 300 (США)
	Алкилсульфонат натрия	—	6,9	45	Латекс ПВХ (СССР)

* Точный состав эмульгатора неизвестен.

Вязкость менее конц. латексов м. б. определена с помощью вискозиметра Гешлера. Снижают вязкость Л. с. агломерацией глобул или добавлением небольших количеств электролита; повышение вязкости достигается диализом с последующим концентрированием, введением загустителей и др. способами.



Зависимость вязкости бутадиев-стирольного латекса от его концентрации и размера глобул (в полулогарифмич. координатах): 1 — диаметр глобул 60 нм (600 Å); 2 — 200 нм (2000 Å); 3 — 250 нм (2500 Å).

Плотность Л. с., зависящую от их концентрации, плотности полимера и водной фазы (серума), определяют обычно с помощью ареометров.

Важнейший критерий агрегативной стабильности Л. с. — степень насыщения поверхности глобул эмульгатором. Ее определяют титрованием Л. с. р-ром эмульгатора с одновременным контролем электрич. проводимости и поверхностного натяжения латекса. Значения последнего (обычно 30—60 мн/м, или дин/см) уменьшаются с увеличением степени насыщения глобул.

Заряд глобул обусловлен диссоциацией эмульгаторов, напр. по схеме $\text{RCOONa} \rightleftharpoons \text{RCOO}^- + \text{Na}^+$, где R — алкил C_{12} — C_{17} . (Глобулы Л. с., стабилизированные неионогенными эмульгаторами, не имеют заряда.) Углеводородный радикал адсорбирован на поверхности глобул; часть молекулы эмульгатора, несущая электрич. заряд, вместе с диффузионным двойным электрич. слоем ионов обуславливает электрокинетич. потенциал глобул латекса (т. наз. ζ-потенциал).

Помимо заряда глобул (электростатич. фактор), на агрегативную стабильность Л. с. оказывает влияние гидратация адсорбционных оболочек глобул и структурно-механич. барьер, обусловленный высокой прочностью коллоидных адсорбционных слоев эмульгатора (неэлектростатич. факторы). Толщина слоя гидратированного эмульгатора составляет 2—15 нм (20—150 Å) в зависимости от степени насыщения поверхности глобул эмульгатором, строения последнего, а также от типа полимера в латексе.

Большинство Л. с. стабильно при $\text{pH} > 7$, т. к. только в такой среде эмульгатор проявляет свои поверхностно-активные свойства. Л. с., стабилизированные эмульгаторами на основе сильных к-т (напр., сульфоновых), стабильны и при $\text{pH} < 7$.

Агрегативная стабильность Л. с. существенно зависит и от свойств полимера. Так, при наличии в полимере достаточного количества полярных функциональных групп можно получить стабильные Л. с. в отсутствие эмульгаторов. Примером таких Л. с. может служить латекс сополимера уксуснокислой соли 2-диметиламиноэтилметакрилата, винилацетата и бутилметакрилата. Устойчивость этого латекса обусловлена присутствием полярных групп на границе глобула — вода. Агрега-

тивная стабильность Л. с. связана также со сродством эмульгатора к полимеру. Так, стабильность бутадиев-стирольного латекса, содержащего калиевое мыло к-т канифоли, выше, чем бутадиев-нитрильного с тем же эмульгатором.

Л. с. могут утрачивать агрегативную стабильность при хранении в результате химич. реакций полимера. Напр., коагуляция хлоропренового латекса м. б. обусловлена структурированием полимера вследствие отщепления хлора, а также действия кислорода. Введение активных антиоксидантов и уменьшение концентрации латекса способствуют повышению его стабильности.

В технологич. практике стабильность Л. с. оценивают по их стойкости к механич. и химич. воздействиям. Для определения механич. стабильности, к-рая характеризует способность Л. с. не коагулировать под воздействием механич. нагрузок (при перекачивании насосами, транспортировке и др.), широко применяют прибор Марона. В этом приборе латекс подвергают деформации сдвига, создаваемой металлич. ротором (диском), вращающимся с частотой 1000 об/мин и прижимаемым к дну стакана пружинами с усилием, равным $1,11 \text{ Мн/м}^2$ ($11,3 \text{ кгс/см}^2$). Мерой стабильности служит масса коагулома, образовавшегося при испытании порции латекса в течение 5 мин.

Химич. стабильность Л. с. устанавливают по т. наз. порогу коагуляции — критич. концентрации электролита, вызывающей коагуляцию латекса.

Морозостойкость Л. с. определяют по количеству коагулома, образовавшегося в условиях замораживания пробы латекса при темп-рах от -10 до -30°C , или по числу циклов замораживание — оттаивание, к-рые латекс выдерживает, не изменяя своих свойств (не коагулируя, сохраняя размер глобул и др.). Морозостойкость Л. с. ухудшается с повышением мол. массы эмульгатора, снижением рН и темп-ры замораживания. Этот показатель зависит также от типа полимера. Напр., морозостойкость бутадиев-стирольных латексов тем хуже, чем выше содержание в сополимере винильного мономера. Для улучшения морозостойкости Л. с. в них вводят небольшие количества низших спиртов, казеината аммония или насыщают глобулы эмульгатором. Л. с., выпускаемые в пром-сти, как правило, недостаточно морозостойки, и поэтому их следует хранить при темп-рах выше 0°C .

Свойства вулканизатов Л. с. оценивают обычно по комплексу их механич. показателей (модуль и прочность при растяжении, относительное удлинение), определяемых при одномерной деформации образцов в виде пленки (ГОСТ 12580—67). Механич. показатели нек-рых изделий (напр., метеорологич. радиозондовых оболочек) определяют при двумерной деформации, к-рую создают раздувкой сжатым воздухом специально изготовленного или вырезанного из изделия образца (пленки) вулканизата, зажатого по периметру.

Получение. Латексы образуются как промежуточные продукты при синтезе каучуков эмульсионной полимеризацией (см., напр., Бутадиев-стирольные каучуки). При получении товарных Л. с. процесс проводят в несколько иных условиях: применяют эмульсии с высоким содержанием мономера, доводят полимеризацию до большей глубины, используют меньшее исходное количество эмульгаторов и др. В зависимости от объема производства Л. с. процесс м. б. периодическим или непрерывным. Первый осуществляют в одном полимеризаторе, второй — в батарее из 10—11 полимеризаторов.

При получении Л. с. чаще всего применяют анионо-активные эмульгаторы (натриевые или аммониевые соли природных или синтетич. высших жирных к-т, калиевые соли к-т канифоли, алкилсульфонат нат-

рия, дибутилнафталинсульфонат натрия — некаль); в нек-рых случаях их вводят в смеси с неионогенными эмульгаторами, напр. с продуктом ОП-10. Количество эмульгаторов в полимеризационной смеси составляет обычно 4—5 мас. ч. на 100 мас. ч. мономеров.

Для получения Л. с. с крупными глобулами в начале полимеризации вводят 2—2,5 мас. ч. эмульгатора, а остальное его количество дозируют по ходу процесса вместе с инициатором и активатором или добавляют в готовый латекс.

В большинстве случаев регуляторы мол. массы не вводят, т. к. образование разветвленных полимеров не препятствует дальнейшей переработке Л. с.

Бутадиен-стирольные латексы синтезируют при 5—10 °С или при 50 °С, бутадиен-нитрильные и карбоксилатные — при 30 °С, винилпиридиновые — при 5 °С. Конверсия мономеров составляет в большинстве случаев 90—100%, продолжительность полимеризации 20—40 ч. В нек-рых случаях (напр., при получении Л. с. для пропитки шинного корда) конверсия мономеров не превышает 55—60%.

Важное требование, предъявляемое к Л. с., — низкое содержание остаточных мономеров (в пределах 0,02—0,05%). Для этого после полимеризации их отгоняют из латексов с водяным паром на колоннах, работающих по противоточной схеме. Понижение концентрации мономера в Л. с. достигается также повышением температуры в конце полимеризации, применением активных иницирующих систем и др. способами. В готовые Л. с. иногда вводят 1—2% (от массы полимера) неокрашивающих антиоксидантов в виде водной дисперсии.

Искусственные латексы можно изготовлять двумя способами. Наибольшее распространение получил способ, основанный на растворении полимера при 15—50 °С в подходящем растворителе (обычно в углеводородах линейного или циклич. строения с темп-рой кипения ниже 100 °С — изопентане, гексане, циклогексане, этилхлориде, четыреххлористом углеводе). Полученный р-р с концентрацией 10—15% и вязкостью не более 600 *мн·сек/м²*, или *спз*, эмульгируют в воде с растворенным в ней эмульгатором. Для этого применяют ультразвуковые генераторы, высокоскоростные смесители, центробежные насосы. Соотношение углеводородной и водной фаз составляет от 1,8 : 1 до 3 : 1, продолжительность процесса 4—12 ч. Из образовавшейся эмульсии на колоннах при темп-рах ниже 100 °С отгоняют растворитель под вакуумом или с водяным паром. Для подавления пенообразования применяют пеногасители. В растворитель часто вводят небольшие количества (10—15%) полярных веществ (низшие спирты, кетоны), снижающих вязкость р-ра полимера и поверхностное натяжение на границе р-р полимера — водная фаза и облегчающих получение эмульсии. В нек-рых случаях полярные вещества образуют азеотропные смеси типа углеводород — спирт или углеводород — спирт — вода, кипящие при более низкой темп-ре, чем чистые углеводороды, что облегчает отгонку растворителя.

После отгонки растворителя водную дисперсию полимера (концентрация 14—20%, содержание остаточного растворителя 0,05—0,2%) стабилизируют в зависимости от ее назначения ионогенными эмульгаторами или их смесями с неионогенными (4—10 мас. ч. на 100 мас. ч. полимера в дисперсии) и, при необходимости, подвергают концентрированию (см. ниже). В нек-рых случаях после отгонки растворителя можно получить дисперсию с концентрацией полимера до 45%. Это достигается увеличением соотношения между углеводородной и водной фазами и повышением концентрации полимера в р-ре. Пример рецепта для получения такой дисперсии (в мас. ч.): бутилкаучук — 100; циклогексан — 300; этиловый спирт — 67; олеат калия — 4,5; вода — 150.

В случае проведения полимеризации в р-ре образующийся р-р полимера м. б. непосредственно использован для получения дисперсии. В пром-сти искусственные латексы получают периодич. способом; общая продолжительность процесса, включая концентрирование, составляет 40—72 ч.

По др. способу получения искусственных латексов полимер смешивают в течение 2 ч на вальцах или в резиносмесителе с водным р-ром диспергирующего агента (натриевой соли высших жирных к-т или к-т канифоли, казеина и др.) или с органич. к-тами C_{10} — C_{20} с последующим введением в смесь водного р-ра щелочи. Во время смешения полимера с диспергирующим агентом воду добавляют до тех пор, пока не образуется паста, в к-рой вода является непрерывной фазой. При содержании в смеси более 20—30% воды образовавшаяся первоначально эмульсия воды в полимере превращается в дисперсию полимера в воде; последнюю разбавляют водой до требуемой концентрации. Способ имеет ряд существенных недостатков, из-за к-рых не получил широкого распространения в пром-сти: 1) применение энергоемкого оборудования; 2) введение больших количеств диспергирующих агентов (до 10% от массы полимера), что ограничивает возможности последующей переработки дисперсий; 3) возможность изготовления только грубых дисперсий с размером частиц ~1000 *нм* (10 000 Å), имеющих низкую стабильность при хранении; 4) деструкция полимера при его обработке на смесительном оборудовании, что приводит к ухудшению свойств изделий.

Агломерация глобул. Эта операция предшествует концентрированию Л. с., получаемых эмульсионной полимеризацией и содержащих, как правило, глобулы сравнительно небольшого размера.

При агломерации замораживанием латекс непрерывно подают на вращающийся охлаждающий барабан (темп-ра от —12 до —14 °С). В результате замерзания латекса создается высокая местная концентрация полимера в промежутках между кристаллами льда, что способствует сливанию глобул, поверхность к-рых не полностью насыщена эмульгатором. После оттаивания латекса получают продукт со средним размером глобул, в 1,5—2 раза превышающим первоначальный. В процессе агломерации повышается также степень насыщения поверхности глобул эмульгатором и снижается поверхностное натяжение латекса. Для Л. с., содержащих глобулы, полностью насыщенные эмульгаторами, способ агломерации замораживанием непригоден.

Укрупнение глобул происходит также при добавлении в латекс водорастворимых полимеров (поливинилметилового эфира, поливинилового спирта, натриевых солей полиакрилатов и др.) или при продавливании его через узкое отверстие под давлением ок. 30 *Мн/м²* (ок. 300 *квс/см²*).

Концентрирование. При концентрировании сливоотделением в латекс добавляют 0,3—0,5% гидрофильных коллоидов: альгинат натрия, щелочные соли полиакрилатов, метилцеллюлозу, карбоксиметилцеллюлозу, поливиниловый спирт и др. Под влиянием этих агентов система расслаивается. Концентрация полимера в верхнем слое (при плотности полимера <1) может достигать 40—45%. Эффективность сливоотделения, как правило, увеличивается при повышении темп-ры, рН, снижении вязкости латекса. Продолжительность процесса 24—96 ч.

Для концентрирования методом центрифугирования в а н и я применяют аппараты типа молочного сепаратора или центрифуги типа Шарплес (частота вращения ротора соответственно 8000 и 18 000—20 000 *об/мин*). Этот метод наиболее эффективен для Л. с. с достаточно крупными глобулами (более 300 *нм* (3000 Å)), напр. для искусственных латексов с концентрацией 20—40%. После центрифугирования концент-

рация Л. с. может достигать 60%. Повторное центрифугирование предварительно разб. концентрата позволяет получить продукт с содержанием сухого остатка 65—67%. Концентрат отличается небольшим содержанием примесей и высоким качеством. За рубежом этим методом концентрируют дисперсии 1,4-цис-полиизопрена и бутилкаучука.

Концентрирование латекса у п а р и в а н и е м осуществляют в выпарных аппаратах, снабженных мешалками или др. приспособлениями для обновления поверхности латекса. Эффективность процесса повышают, проводя его в вакууме или пропуская над поверхностью латекса горячий воздух. Пенообразование при упаривании предотвращают с помощью пеногасителей. Л. с., сконцентрированные этим методом, отличаются наибольшей вязкостью, содержат больше всего примесей и меньше всего остаточных мономеров, т. к. последние удаляются вместе с парами воды. Содержание сухого остатка в таких Л. с. составляет 55—65%.

Модификация. Для придания изделиям нек-рых специфич. свойств латексы подвергают модификации.

Один из способов — получение привитых сополимеров радикальной сополимеризацией винильного мономера (напр., винилацетата, стирола) с полимером латекса. Вулканизованные пленки из таких сополимеров характеризуются повышенным модулем при растяжении и твердостью. Модификация Л. с. галогенсодержащими веществами, напр. трихлорбромметаном, придает изделиям из Л. с. огнестойкость. Для повышения мягкости, пластичности и клейкости пленок из Л. с. полимер окисляют, напр. путем нагревания латекса острым паром в течение 3—4 ч в присутствии перекиси водорода. Латексы, содержащие окисленный полимер, применяют для получения клеев.

Применение. Области применения Л. с. разнообразны и непрерывно расширяются. Значительная часть Л. с. расходуется в производстве *губчатых резин* и др. *латексных изделий*. На основе Л. с. изготовляют клеи (см. *Латексные клеи*), *краски*. Важная область применения Л. с. — производство *бумаги*. При

этом латекс вводят в бумажную массу, пропитывают им бумажное полотно или наносят на поверхность бумаги (этот способ используют наиболее широко). Применение Л. с. позволяет повысить прочность, гибкость, влаго- и маслостойкость бумаги, а также улучшить ее внешний вид и уменьшить растекание на ней чернил.

Использование композиций на основе Л. с. для обработки текстильных материалов способствует улучшению их эксплуатационных свойств (прочности, эластичности, износостойкости, водо- и газопроницаемости, стойкости к действию агрессивных сред) и повышению адгезии к др. материалам. Обработка текстильных нитей или пряжи уменьшает их истирание при ткачестве и позволяет в нек-рых случаях использовать некрученые нити.

При пропитке адгезивами на основе латекса шинного корда повышается прочность его связи с резиной (см. *Кордные нити и ткани*). Пропитка шнуров и канатов повышает их водостойкость, износостойкость и предотвращает разлохмачивание. Для пропитки наиболее пригодны латексы на основе полимеров с функциональными группами (напр., карбоксилатные, винилпиридиновые), способные к химич. взаимодействию с волокном. Для этой цели м. б. также использованы Л. с., стабилизированные катионоактивными эмульгаторами. С помощью Л. с. осуществляют *аппретирование*.

Композиции на основе Л. с. применяют при изготовлении *прошивных ковров*, *ворсовых тканей*, *искусственного меха* и др. с целью закрепления ворса и лучшего сохранения формы изделий из этих материалов, а также при изготовлении дублированного (кашированного) текстильного полотна. При этом используют композиции на основе Л. с., обладающие высокой вязкостью, механич. стабильностью и не склонные к пенообразованию. Адгезию Л. с. к ткани повышают введением в композицию поливинилового спирта, водостойкость — введением меламино-формальдегидных смол. См. также *Нетканые изделия*.

Таблица 2. Области применения синтетических и искусственных латексов

Тип латекса	Маканые латексные изделия				Губчатые резины	Краски	Полимерцемент	Клеи	Отделка кожи	Искусственная кожа	Бумага	Нетканые изделия	Аппретирование текстиля	Пропитка корда	Битумы	Картоны	Антикоррозионные покрытия	Грунтовка ковров
	перчатки	радиозонд- вые оболочки	медицинские изделия	в качестве усиливающих добавок														
Бутадиен-стирольный	—	—	—	—	+	+	+	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Стирол-бутадиеновый	+	—	—	—	+	+	+	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Бутадиен-нитрильный	+	—	—	—	+	+	+	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Винилпиридиновый	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Хлоропреновый	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Фторсодержащий	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Поливинилхлоридный	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Полиакрилатный	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Поливинилацетатный	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Полистирольный	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Поливинилиденхлорид- ный	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Дисперсия полиэтилена	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Дисперсия полиизобути- лена	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Дисперсия 1,4-цис-по- лиизопрена	+	—	+	—	+	—	—	+	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—
Дисперсия хлорсульфи- рованного полиэти- лена	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Дисперсия бутилкаучука	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Карбоксилатные																		
бутадиеновый	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
бутадиен-стирольный	+	—	—	—	+	—	—	+	—	—	—	—	+	—	—	—	—	+
бутадиен-нитриль- ный	+	—	—	+	—	+	—	+	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—

Примечание. «+» применяют; «—» не применяют.

Л. с. применяют также в качестве связующего при изготовлении: 1) резино-асбестовых изделий (асбестовый картон, фрикционные изделия), в к-рых используют асбестовое волокно, предварительно обработанное латексными композициями; 2) т. н. «прорезиненного волоса» — материала из растительных волокон, животного волоса или их смесей, скрепленных композициями на основе Л. с. (из этого материала изготовляют сиденья для автомобилей и мебели); 3) прессматериалов из пробковой муки, древесных опилок, соломы, льняных очесов и др.

Л. с. используют для отделки натуральной кожи с поврежденной лицевой поверхностью, а также в качестве кожаных лаков. При изготовлении искусственной кожи Л. с. служат грунтами (их наносят на тканевую или нетканевую основу кожи с целью повышения прочности ее связи с материалом покрытия), лаками, а также компонентами водных дисперсий измельченного кожаного волокна, из к-рых формируют листы (см. *Кожа искусственная*).

Л. с. применяют в строительной технике: 1) при изготовлении полимерцемента, используемого, в частности, при устройстве покрытий для полов; 2) для нанесения водонепроницаемого покрытия на свежий бетон, что способствует ускорению его твердения; 3) в качестве компонентов битумных композиций, используемых в материалах для дорожных покрытий и для герметизации стыков строительных конструкций.

Л. с. вводят в состав композиций, используемых для защиты почвы от ветровой эрозии. При небольшом уд. расходе таких композиций через 2—3 ч после их распыления на поверхность почвы образуется защитная пленка, не препятствующая прорастанию семян. На основе Л. с. получают антикоррозионные полимерные покрытия для металлов, пасты для герметизации швов консервных банок и др.

Потребление Л. с. благодаря их широкому ассортименту и разнообразию свойств превышает потребление натурального латекса (см. *Латекс натуральный*). Так, в первом полугодии 1972 в США было переработано ок. 113 тыс. т Л. с. и ок. 54 тыс. т натурального латекса. Применимость Л. с. для изготовления различных материалов и изделий показана в табл. 2.

Лит.: Encyclopedia of polymer science and technology, v. 8, N. Y. — [a. o.], 1968, p. 164; Blackley D. C. H., High polymer latices, v. 1—2, L. — N. Y., 1966; Современные достижения в области физико-химии латексов, структуры вулканизатов и технологии переработки латексов, М., 1971; Нейман Р. Э., Коагуляция синтетических латексов, Воронеж, 1967; Мюльстедт В., Пеге В., Дисперсии пласти- и эластомеров, пер. с нем., М., 1967; Новые синтетические латексы и теоретические основы процессов латексной технологии (ЦНИИТЭНефтехим), М., 1973; Проблемы синтеза, исследования свойств и переработки латексов, под ред. В. В. Черной и М. И. Шепелева (ЦНИИТЭНефтехим), М., 1971; Справочник резинщика. Материалы резинового производства, М., 1971, с. 198.

Д. П. Трофилович, В. В. Черная, М. И. Шепелев, Л. В. Космодемьянский.

ЛЕСТНИЧНЫЕ ПОЛИМЕРЫ, полимеры с двойной цепью, полимеры с регулярной линейной сеткой (ladder polymers, Leiterpolymere, polymères en échelle).

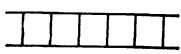
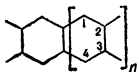
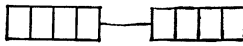
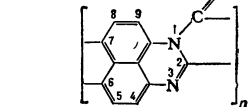
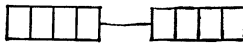
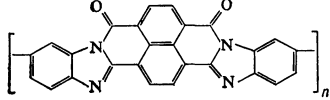
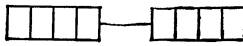
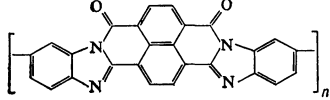
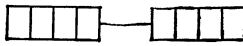
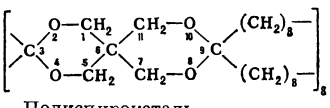
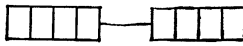
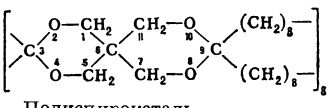
Содержание:

Терминология и классификация.	57
Синтез и структура.	58
Свойства.	63
Переработка и применение.	66

Терминология и классификация. Л. п. — высокомолекулярные соединения, макромолекулы к-рых построены из конденсированных циклов, соединенных между собой не менее чем через два общих атома (табл. 1). Л. п. получают свое название из-за сходства схемы проекции плоскости макромолекулы с лестницей.

В данной статье рассматриваются также близкие Л. п. по структуре и свойствам спирополимеры —

Таблица 1. Основные типы лестничных и спирополимеров

Модельная структура	Типичный полимер
	 Лестничный полимер со двойной цепью (циклы связаны через два или более общих атомов)
	 Лестничный полипиримидин
	 Частично лестничный (полулестничный, блоклестничный) полимер
	 Поли-(нафтоилен-бис-бензимидазол), лестничный поли-(бензимидазобензофенантролин)
	 Спирополимер (циклы связаны через один общий атом)
	 Полиспирокеталь

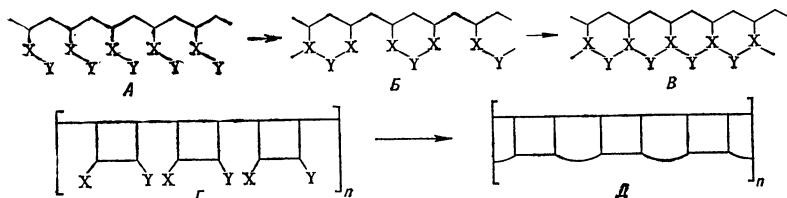
полициклич. соединения, циклы в к-рых соединены через один общий атом.

В зависимости от состава основной цепи макромолекулы Л. п. могут быть 1) органическими; 2) элементоорганическими (в циклах наряду с органическими содержатся неорганические элементы, напр. Si, Ti, Al, Sn) и 3) неорганическими, построенными целиком из неорганических элементов. Неорганич. Л. п. в данной статье не рассматриваются. О них, а также о неорганич. спирополимерах см. *Координационные полимеры*.

Структура реальных Л. п. в большей или меньшей степени отличается от «идеальной» структуры, изображаемой ф-лой основного звена. Часто получают полимеры с незавершенной лестничной структурой (т. наз. полулестничные, или блоклестничные, см. табл. 2), представляющие собой своеобразные блоксополимеры, в макромолекулах к-рых конденсированные полициклич. фрагменты чередуются с линейными или разветвленными. Участок цепи, содержащий конденсированные циклы, наз. **лестничным сегментом**; длина такого сегмента определяется числом циклов в нем. Иногда рассматривают среднюю длину конденсированного полициклич. фрагмента, т. к. при одной и той же степени циклизации, т. е. соотношении лестничных и линейных участков, распределение и длина конденсированных полициклич. фрагментов м. б. различными.

Синтез и структура. Л. п. могут быть получены как циклизацией линейных полимеров, так и непосредственно из мономеров поликонденсацией или полимеризацией (в том числе реакциями Дильса — Альдера, Вюрца — Фиттига, Фриделя — Крафтса и др.).

При **циклизации** линейных полимеров наряду с основным (внутримолекулярным) процессом протекает межмолекулярная реакция, приводящая к образованию трехмерных структур. Циклизации благоприятствует высокое разбавление (способствующее,



однако, возрастанию скорости обрыва цепи), соответствующее стерич. расположение функциональных групп, возникновение ненапряженных циклов, наличие «жестких» групп (ароматич. циклы, неопредельные связи) в исходной линейной макромолекуле, образование исходными соединениями промежуточных комплексов с геометрич. формой, соответствующей возникающему циклу, и др. Схема циклизации линейных (А) и блок-лестничных (Г) полимеров приведена выше.

Переход А → В в процессе внутримолекулярной полимеризации боковых реакционноспособных групп X—Y, к-рым могут быть группы >C=C<, >C=O, —C≡N, >C=N— (полимеры II, IV, VII, XI; здесь и далее римские цифры обозначают шифр полимера в табл. 2), протекает статистически с образованием вначале моноциклич. структур В. Теория предсказывает, что максимальная степень завершенности таких реакций, протекающих по закону случая, составляет 85%. Непрореагировавшие группы X—Y могут участвовать и в межмолекулярных реакциях. Длина лестничного сегмента, зависящая от соотношения скоростей инициирования, роста и обрыва цепи, определяется условиями реакции, природой инициатора и исходного полимера. Так, скорость циклизации полидиенов в идентичных условиях уменьшается в ряду: поли-(2,3-диметилбутadiен-1,3) > полиизопрен > полибутadiен. Наибольшую среднюю длину сегмента, возрастающую с увеличением продолжительности циклизации, имеет полибутadiен. При циклизации поли-(2,3-диметилбутadiен-1,3) образуются только моноциклич. структуры, что обусловлено стерич. препятствиями, связанными с наличием двух метильных групп в элементарном звене полимера (см. также *Циклизация каучуков*).

Аналогичный переход от А к В через Б может осуществляться также циклизацией боковых реакционно-способных групп [напр., —C(CH₃)=O], связанных с насыщенной линейной углеродной цепью (напр., III).

Синтез Л. п. из мономеров [напр., полициклоконденсацией тетрафункциональных мономеров (XIII — XXX) или по реакции Дильса — Альдера (I, V, VI, XII)] не подчиняется указанным статистич. закономерностям; в этом случае возрастает вероятность получения полностью лестничной структуры, а стадии образования полулестничной и лестничной структур (переход Г → Д) часто трудно разделить.

Успешное осуществление полициклоконденсации определяется высокой тенденцией к образованию стабильных пяти- и шестичленных циклов. При этом доля межмолекулярных процессов, особенно при выборе соответствующих мономеров и условий синтеза, значительно уменьшается. Вероятность образования Л. п. еще более возрастает при циклизации, приводящей к образованию ароматич. полисопряженных структур.

При диеновом синтезе полимера I промежуточно образующиеся соединения норборненового типа являются слабыми диенофилами, что обуславливает необходимость проведения процесса при повышенной темп-ре. В этих условиях реакция становится заметно обратимой, и олигомеры деполимеризуются так же быстро, как и образуются. Эта трудность в образовании сдвоенных цепей успешно преодолена при синтезе Л. п. V, VI и XII из мономеров, содержащих в молекуле одновременно диеновую и диенофильную группировки.

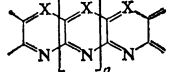
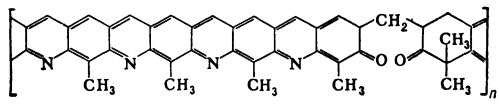
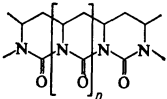
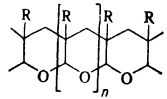
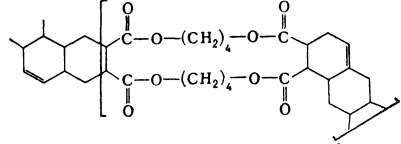
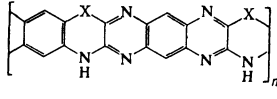
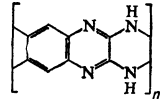
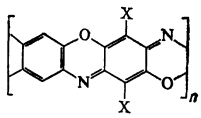
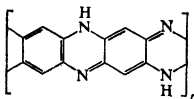
Влияние стерич. эффекта на структуру и конечное значение мол. массы образующихся Л. п. особенно четко проявляется при синтезе кремнийорганич. полимеров XXXI. Если полициклич. соединения, полученные из *n*-C₃H₇SiCl₃ и *n*-C₄H₉SiCl₃, структурируются с образованием трехмерных полимеров, то полициклич. соединения из C₆H₅SiCl₂ и 3-метил-1-бутенилтрихлорсилана образуют Л. п. высокой мол. массы.

Полициклы, содержащие большие алкильные заместители, образуют продукты невысокой мол. массы (R = R' = *изо*-C₅H₁₁) или совершенно не полимеризуются под действием электрофильных и нуклеофильных агентов (R = R' = *изо*-C₆H₁₃, *n*-C₇H₁₅, *изо*-C₄H₉). Аналогичное влияние оказывают обрамляющие кремний смешанные заместители (R ≠ R').

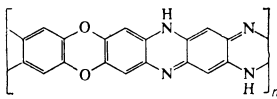
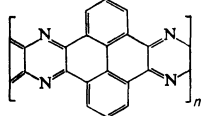
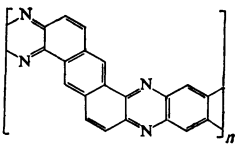
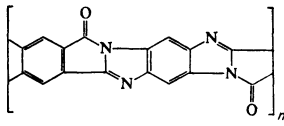
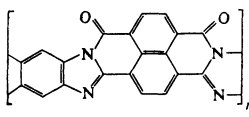
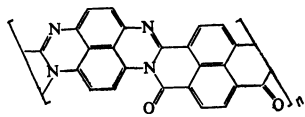
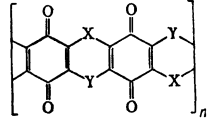
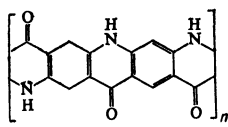
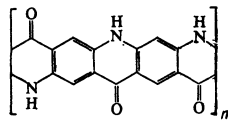
Таблица 2. Методы синтеза и структура некоторых лестничных полимеров

Шифр полимера	Формула полимера	Метод синтеза и исходные соединения
Карбоциклические полимеры		
I		Реакция Дильса — Альдера (из циклопентадиена)
II		Полициклизация линейных полидиенов (полибутadiена, полиизопрена) или полимеризация бутadiена-1,3 и изопрена; R = H, CH ₃
III		Полициклизация полиметилвинилкетона
IV		Дегидрирование лестничного полибутadiена (II, R = H); полимеризация R(C≡C)R, где R = OH, C ₆ H ₅ , OCONH-α-нафтил
V		Реакция Дильса — Альдера (из 2-винилбутadiена и <i>n</i> -бензохинона)
VI		Реакция Дильса — Альдера (из тетраметиленициклогексана и <i>n</i> -бензохинона)
Гетероциклические полимеры		
VII		Полимеризация акрилонитрила и метакрилонитрила или термообработка линейных полиакрилонитрила и полиметакрилонитрила (R = H, CH ₃)

Продолжение табл. 2

Шифр полимера	Формула полимера	Метод синтеза и исходные соединения
VIII		Окислительное дегидрирование полимера VII с R=H (X=CH); полимеризация GNCN или поликонденсация (CONH ₂) ₂ , X=N
IX		Полимеризация 4,4-диметил-1,6-гептадиен-3,5-диона, полиоксимирование полученного полимера и последующая дегидратация
X		Полимеризация N-винилполиизоцианата или поливинил-изоцианата
XI		Полимеризация акролеина (R=H) или метакролеина (R=CH ₃); полициклизация линейных полиакролеинов
XII		Реакция Дильса-Альдера (из 2-винилбутадиена-1,3 и циклич. димера тетраметилфумарата)
XIII		Поликонденсация 2,3,7,8-тетрахлор-1,4,6,9-тетраазаантрацена с 1,3-диамино-4,6-диокси- (или дитио)бензолом (X=O, S)
XIV		Гомополиконденсация 2,3-диокси-6,7-диаминохиноксалина
XV		Поликонденсация 1,3-диамино-4,6-диоксибензола с 2,5-диацетокси- <i>n</i> -бензохиноном (X=H) или 2,5-диокси-3,6-дихлор- <i>n</i> -бензохиноном (X=Cl)
XVI		Поликонденсация 2,5-диокси- <i>n</i> -бензохинона с 1,2,4,5-тетрааминобензолом

Продолжение табл. 2

Шифр полимера	Формула полимера	Метод синтеза и исходные соединения
XVII		Поликонденсация 2,5-диокси- <i>n</i> -бензохинона с 2,3,6,7-тетрааминодибензодиоксаном
XVIII		Поликонденсация 1,2,6,7-тетракетопирена с 1,2,4,5-тетрааминобензолом
XIX		Поликонденсация 1,2,5,6-тетракетоантрацена с 1,2,4,5-тетрааминобензолом
XX		Поликонденсация диангирида пиромеллитовой к-ты с 1,2,4,5-тетрааминобензолом
XXI		Поликонденсация 1,4,5,8-нафталинтетракарбонной к-ты с 1,2,4,5-тетрааминобензолом
XXII		Поликонденсация диангирида 1,4,5,8-нафталинтетракарбонной к-ты с 1,4,5,8-тетрааминонафталином
XXIII		Поликонденсация хлор- и броманиловых к-т (X=Y=O) или обработка серой полихиноноксидов (X=O, Y=S) и полихинонаминов (X=NH, Y=S)
XXIV		Полициклизация полиамина, полученного поликонденсацией диэтилсукцинон-сукцината с <i>m</i> -фенилендиамином
XXV		Полициклизация ароматизированного полиамина, полученного поликонденсацией диэтилсукцинон-сукцината с <i>m</i> -фенилендиамином

Продолжение табл. 2

Шифр полимера	Формула полимера	Метод синтеза и исходные соединения
XXVI		Метод синтеза и исходные соединения
XXVII		Нагревание диэтил-3,3-бис-(оксиметил)-циклобутан-1,1-дикарбоксилата
XXVIII		Поликонденсация 1,4-циклогексанадиона с пентаэритритом
XXIX		Поликонденсация 2,2-бис-(аминометил)-1,4-диаминоциклогексана с пиромеллитовым диангидридом
XXX		Поликонденсация 1,4-бис-(аминометил)-1,4-диаминоциклогексана с диангидридом 1,4,5,8-нафталинтетракарбонной кислоты
XXXI		Гидролитич. поликонденсация RSiX_3 и полимеризация ($\text{R}=\text{R}'$) или сополимеризация ($\text{R} \neq \text{R}'$) кремнийорганич. полициклич. соединений (R и $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$, $n\text{-C}_7\text{H}_7$, 3-метил-1-бутенил)

Среднее число циклов в лестничном сегменте m . б. определено различными методами: анализом групп или связей, типичных для линейного и лестничного участков; на основании молекулярных характеристик полимера с использованием теоретич. уравнений зависимости размеров невозмущенной цепи от числа циклов в лестничном сегменте; по кинетическим данным или результатам химических превращений. Т. к. большинство гетероциклических Л. п. нерастворимо и неплавко, исследование процессов синтеза и структуры таких полимеров основано главным образом на изучении синтеза и структуры модельных соединений.

Свойства. Макромолекулы Л. п. имеют ограниченную гибкость, занимая промежуточное положение между

абсолютно жесткими субмикроскопич. частицами (напр., вирусами или глобулярными белками) и гибкими цепными макромолекулами (напр., полистиролом). Жесткость цепи Л. п. вызвана не заторможенным вращением вокруг валентных связей (или поворотной изомерией), а микродеформациями макромолекулярной «решетки» в процессе ее тепловых колебаний. Количественной мерой равновесной жесткости (и соответственно гибкости, см. Гибкость макромолекулы, Сегмент макромолекулы) могут служить длина статистич. сегмента A или персистентная длина цепи $a = A/2$ (табл. 3). На примере блоклестничного поли-*N*-бутилмалеинида показано, что для увеличения жесткости макромолекул до величины, характерной для Л. п., доля зациклизованных звеньев должна быть значительно больше 0,5.

Таблица 3. Структурные характеристики макромолекул нек-рых полимеров

Полимер	Мол. масса, $M \cdot 10^{-3}$	$A \cdot 10^3$, см	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}$, см^2	$(a_{\parallel} - a_{\perp}) \cdot 10^{25}$, см^2	Q
Полистирол . . .	1—100	20	-140	-18	$5 \cdot 10^{-2}$ — $3 \cdot 10^{-5}$
Поли- <i>N</i> -бутилмалеинимид . . .	1,9— 3,4	40	160	10	$8 \cdot 10^{-2}$ — $4,4 \cdot 10^{-4}$
XXXI	0,36— 33,5	180	-1800	-25	0,42— $4,8 \cdot 10^{-3}$

Примечание. A — длина статистич. сегмента ($a_{\parallel} - a_{\perp}$) — анизотропия мономерного звена; $(\alpha_1 - \alpha_2)$ — разность поляризуемостей сегмента; Q — степень ориентационного порядка молекулы.

Таблица 4. Изменение темп-р плавления нек-рых лестничных олигомеров с увеличением молекулярной массы

Степень полимеризации	Темп-ра плавления, °C	
	Полициклопентадиен	Полиацен
1	60	218
2	190	357
3	270	290 (разл.)
4	373 (начало разложения)	Разлагается выше 500 °C до плавления

Л. п. растворимы хуже, чем их линейные аналоги. Растворимость Л. п. увеличивается при уменьшении жесткости цепи и ослаблении межмолекулярного взаимодействия, чему способствуют: увеличение числа атомов в цикле; введение в цикл или между лестничными сегментами «шарнирных» атомов или групп, например O, S, CH_2 ; переход от ароматических к алициклическим системам; образование ассоциатов из макромолекул Л. п. и молекул растворителя. Если полимер V нерастворим в обычных органических растворителях, то полимер XXXI растворим даже в неполярных, а полимеры XII и XXVIII — в полярных растворителях. Растворы блоклестничного полимера II характеризуются низкой вязкостью при высокой молекулярной массе.

Циклизация приводит обычно к значительному повышению темп-ры плавления, причем наибольшее повы-

Таблица 5. Изменение свойств нек-рых полимеров после циклизации

Полимер	Темп-ра разложения, °С	Плотность при 25° С, г/см ³
Натуральный каучук	—	0,92
после циклизации	95—130*	0,98—1,016 (20 °С)
3,4-Полиизопрен	25*	0,91
после циклизации	140*	0,96—0,97
Циклополиизопрен**	370	1,082
после дополнительной циклизации	388	—
Полибутадиен	—	0,90
после циклизации	—	1,07
Циклополибутадиен**	405	0,966
после дополнительной циклизации	413	—
Полидифенилбутадиин-1,3	210*	1,26 (20 °С)
после циклизации	Не размягчается	1,30 (20 °С)

* Темп-ра размягчения. ** Полимер получен полимеризацией мономера в присутствии системы $C_6H_5MgBr - TiCl_4$.

шение наблюдается в том случае, когда циклы стабилизируются за счет сопряжения (табл. 4), а также темп-ры разложения и плотности (табл. 5). Темп-ра плавления большинства Л. п. превышает их темп-ру разложения. Высокие темп-ры стеклования (плавления) Л. п. определяют их более высокую по сравнению с линейными полимерами терлостойкость.

Нек-рые Л. п. отличаются весьма высокими механическими показателями (табл. 6), соизмеримыми или превышающими

Таблица 6. Механические свойства нек-рых лестничных полимеров

Полимер	Прочность при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²)	Относительное удлинение, %	Модуль упругости $M \cdot 10^{-3}$, Мн/м ² (кгс/см ²)
3,4-Полиизопрен	3,5 (35)	435	3,5 (35)
Циклизованный 3,4-полиизопрен	16—30 (160—300)	1—2	1,75—2,45 (17,5—24,5)
XXI	115 (1150)	2,9	7,7 (77)
XXVI (R = $n-C_6H_4OC_6H_4$)	72 (720)*	—	5,4 (54)

* Прочность при сжатии и срезе соответственно 6200 Мн/м² (62000 кгс/см²) и 200 (20 000).

щими таковыми для линейных полимеров (например, для полистирола, полиимидов). Прочность при растяжении полимеров XXXI возрастает с уменьшением размера и концентрации алкильного заместителя (при переходе от R = R' = C_6H_5 к R = C_6H_5 , R' = *изо*- C_6H_{11} , *изо*- C_4H_9), что объясняется изменением межмолекулярного взаимодействия. При повышенных температурах обнаружены значительные частично обратимые деформации.

Разложение Л. п. связано с разрывом не менее двух простых связей в одном цикле, в то время как для разложения линейного полимера достаточно разрыва одной связи. Теоретич. рассмотрение возможных путей деструкции по закону случая карбоциклич. Л. п. и построение с использованием статистич. модели Монте-Карло кривых изменения мол. массы полимера во времени показали след.: 1) полимеры с идеальной лестничной структурой должны быть более термостойки, чем полимеры, содержащие конденсированные полициклич. фрагменты, разделенные линейными участками; 2) идеальный Л. п., построенный из шестичленных циклич. звеньев, должен быть более термостоек, чем Л. п., построенный из четырехчленных циклов; 3) блокест-

ничные полимеры, независимо от того, состоят ли их лестничные сегменты из шести- или четырехчленных циклов, должны быть более термостойки, чем аналогичные линейные полимеры. Частичная экспериментальная проверка этих теоретич. выводов проведена на примере гидролиза полимера XII. Полифенилсилоксаны XXXI более устойчивы к гидролизу, чем обычные полисилоксаны, и почти одинаковы с ними по стойкости к тепловому старению при обработке водяным паром и горячим воздухом.

Высокая термостойкость — наиболее ценное свойство Л. п. Многие из них, особенно ароматические, способны сохранять структуру до темп-ры не ниже 300 °С на воздухе и до темп-ры не ниже 500 °С в инертной атмосфере. Высокотемпературная карбонизация и графитизация Л. п. часто протекают с относительно небольшими потерями массы. При этом образуются продукты графитоподобной структуры, обладающие еще более высокой термостойкостью.

Окисление диеновых циклополимеров типа II при темп-рах выше 100 °С, в отличие от окисления линейных полимеров, к-рое носит автокаталитич. характер, протекает сначала с высокой скоростью, а затем замедляется. Энергия активации окисления циклополиизопрена примерно в 8 раз меньше, чем натурального каучука. Существенно, что окисление и распад вторичных продуктов не инициируют цепных процессов с большой длиной кинетич. цепи. Скорость окисления уменьшается и при термоокислительной деструкции полимера IV (R = C_6H_5). Характер окисления зависит от длины лестничного сегмента и природы концевых групп в макромолекулах Л. п.

Переработка и применение. Л. п. могут быть использованы прежде всего в виде волокон и пленок, устойчивых к действию света, тепла, радиации и химич. реагентов. Технич. использование большинства Л. п. осложняется трудностями, возникающими при переработке ввиду их нерастворимости и неплавкости. В случае полимеров аценовой (IV) или гетероциклич. (напр., VIII, XXI) природы эти трудности разрешаются двухстадийным проведением процесса получения Л. п. Сначала синтезируют растворимый промежуточный продукт (форполимер) линейной или блокестничной структуры; из него обычными методами изготавливают волокна, а затем термич. или каталитич. переработкой переводят в нерастворимый и неплавкий Л. п. (см., напр., *Полиимиды, Полиимидоэфир*). Л. п. находят применение в тех случаях, когда к изделиям предъявляют требования особенно высокой терлостойкости и термостойкости, гл. обр. в военной и космич. технике.

Литт.: Верлин А. А., Чаусер М. Г., в сб.: Успехи химии полимеров, М., 1966, с. 256; Encyclopedia of polymer science and technology, v. 8, N. Y.—[a.o.], 1968, p. 97; Overberger C. G., Moore J. A., Adv. Polymer Sci., 7, № 1, 113 (1970); Фрейзер А. Г., Высокотермостойкие полимеры, пер. с англ., М., 1971, с. 246; Коршак В. В., Дорощенко Ю. Е., Ренард Т. Л., в сб.: Итоги науки. Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 3, М., 1971, с. 5. М. Г. Чаусер.

ЛИГНИН (lignin, Lignin, lignine) — природный полимер, инкрустирующее вещество одревесневших растительных тканей, скрепляющее целлюлозные волокна. Л. вместе с *гемицеллюлозой* определяет прочность стволов и стеблей растений. Содержание Л. в древесине составляет ок. 30%. Л. может быть выделен из древесины двумя способами: растворением ее углеводных компонентов (напр., при гидролизе *полисахаридов* древесины) или растворением самого Л.

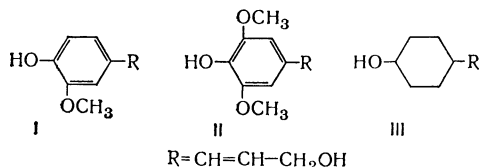
Способы выделения и растворимость. Природный Л. не выделенный из растительной ткани, нерастворим в органич. растворителях. В водных р-рах щелочей Л. растворяется медленно и только при нагревании. Природный Л. приобретает способность частично растворяться в органич. растворителях после интенсивного размола древесной муки на шаровой вибрацион-

ной мельнице в индифферентной жидкости, напр. в толуоле. После длительного размола из еловой древесины можно извлечь диоксаном при комнатной тем-ре до 50% содержащегося в ней Л. (т. наз. лигнин Бьеркмана). Этот Л., по-видимому, является наименее химически измененным видом изолированного Л. В спирте он растворяется в очень незначительных количествах.

Для выделения Л. из растительных тканей с помощью спиртов (алкоголиз) или фенола необходимо присутствие минеральных к-т и более или менее длительное кипячение. При этом Л. претерпевает значительные изменения, вступая со спиртами во взаимодействие. Аналогично получают фенол-Л. и диоксан-Л. Природный Л. растворяется в т. наз. гидротропных р-рах (напр., в водных р-рах Na-соли бензол- или толуол-сульфокислоты) при нагревании и под давлением. Л. из таких р-ров может быть выделен разбавлением их водой (гидротропный Л.). В виде кальциевых солей лигносульфоновых к-т Л. получается в качестве отхода при производстве целлюлозы по сульфитному способу. Этот способ заключается в варке древесины при тем-ре ок. 140 °С с бисульфитом кальция, магния, натрия или аммония в присутствии свободного SO₂. При сульфатной варке древесины Л. растворяется в щелочной варочной жидкости и может быть осажден из нее подкислением р-ра (щелочной, или сульфатный, Л.).

Структура и состав. Сложность структуры Л. и его химич. неустойчивость являются причинами того, что строение Л. далеко еще не выяснено. Строение и свойства Л. резко отличают его от основных компонентов древесины — целлюлозы и гемицеллюлоз. Л. — нерегулярно построенный полимер с разветвленными макромолекулами. Структурная единица лигнина Бьеркмана (из еловой древесины) — C₉H_{8,8}O_{2,4} (ОН)_{3,0,96}. Его мол. масса равна примерно 11 000 (ультрацентрифугальный метод).

Л. не является индивидуальным химич. соединением со строго определенными свойствами, составом и строением. Л. различного происхождения заметно отличаются друг от друга. Для Л. хвойных пород характерны структурные элементы, представляющие собой производные гваяцилпропана. Л. лиственных пород наряду с этими элементами содержит большее количество производных сингилпропана. В состав Л. однолетних растений, кроме того, входят производные *n*-окси-фенилпропана. Предполагают, что Л. хвойных пород образован в основном из остатков кониферилового спирта (I), Л. лиственных пород — из кониферилового и синапового (II) спиртов, а Л. однолетних растений, кроме того, и из *n*-оксикоричного спирта (III), к-рый в небольших количествах входит в состав также Л. хвойных:



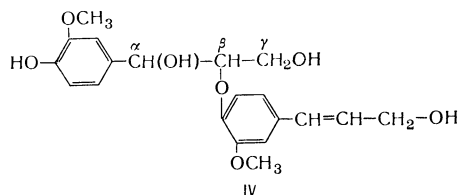
Л. содержит разнообразные функциональные группы. Число метоксильных групп в Л. различных типов неодинаково, больше всего их в Л. из древесины лиственных пород. Содержание гидроксильных групп в Л. разного происхождения тоже неодинаково и зависит также от способа выделения Л. из растительных тканей. Результаты определения тех или иных функциональных групп в Л. часто в значительной степени зависят от используемого метода, что обусловлено сложностью и неустойчивостью структуры Л., а также наличием в нем функциональных групп, занимающих разное по-

ложение в молекулах. Лигнин Бьеркмана содержит на одну ОСН₃-группу ок. 1.15 группы ОН, из них примерно 0,3 — фенольные. Часть этих групп — первичные.

Значительные количества спиртовых групп — вторичные, из них часть находится в боковой цепи у атома С, находящегося в α -положении к ароматич. ядру (бензилспиртовые ОН-группы). Эти гидроксильные группы особенно реакционноспособны и их наличием обусловлены многие характерные для Л. реакции. К таким реакциям относится сульфирование Л. бисульфитом (сульфитная варка), когда сульфо-группа, по-видимому, гл. обр. становится в боковую цепь к С-атому, находящемуся в α -положении к ядру, вместо соответствующих ОН-групп. Эти группы легко, уже при 20 °С, реагируют с метиловым спиртом в присутствии 0,5% HCl, образуя эфир.

Количественное определение ОН-групп различной природы в Л. связано с большими трудностями и до сих пор для этой цели нет вполне надежных методик. Содержание фенольных ОН-групп определяют спектрофотометрич. методом, основанным на смещении УФ-спектров в щелочной среде, методом потенциометрич. титрования в неводных растворителях, окислительным деметоксилированием с помощью NaIO₄ и др. Для Л. Бьеркмана все эти методы дают сравнительно близкие значения.

Л. содержит значительное число ОН-групп, связанных в форме простых эфиров. Эфирные мостики соединяют в молекулах Л. отдельные мономеры друг с другом (наряду с эфирными мостиками в Л. имеются также С — С-связи между мономерами). Большая часть фенольных ОН-групп Л. образует эфиры. В Л. хвойных пород почти полностью этерифицированы (метиловым спиртом) фенольные ОН-группы в *m*-положении к боковой цепи и ок. 0,7 всех фенольных ОН-групп, находящихся в *n*-положении к боковой цепи. Предполагают, что значительная часть этих фенольных гидроксильных групп связана в виде алкиларильных эфиров типа β -кониферилового эфира α -гваяцилглицерина (IV).



В Л., кроме того, существуют и другие типы эфирных связей: фенилкумарановые, связи алкиларильного типа, образованные за счет гидроксильной группы остатка гваяцилглицерина, находящейся в α -положении к ядру, а также α -алкиларильные связи (типа бензильных эфиров). Эти эфиры легко разлагаются, напр. при сульфировании Л. в условиях сульфитной варки и легко подвергаются переэтерификации. Л. содержит карбонильные (кетонные и альдегидные) группы. Он обладает характерными для СО-групп полосами поглощения в ИК-спектрах, указывающими на наличие очень небольшого количества конъюгированных альдегидных групп типа кониферилового альдегида (одна на 35 структурных элементов), конъюгированных с двойной связью ароматич. кольца кетонных групп, а также неконъюгированных кетонных групп, занимающих в боковых цепях β -положение по отношению к ароматич. кольцу. Число СО-групп, определенных в лигнине Бьеркмана по гидроксилламинному способу, составляет ~0,2 на 1 ОСН₃-группу. Двойных связей в лигнине Бьеркмана мало. Их наличие объясняется присутствием небольших количеств кониферилового альдегида, входящего в структуру Л.

Попытки представить строение «природного» Л. в виде химич. формулы (Фрейденаберг, Адлер) отражают, однако, лишь возможные принципы строения Л. и далеко еще не обоснованы экспериментальными данными. Не ясно, состоит ли Л. из вполне идентичных макромолекул или, что вероятнее, составляющие его макромолекулы более или менее значительно отличаются друг от друга порядком расположения отдельных звеньев и связей между ними.

Химические свойства. Благодаря наличию большого числа активных функциональных групп различного типа Л. способен к многочисленным химич. превращениям. Являясь фенолом, Л. легко нитруется. Даже очень разб. (3—8%-ная) HNO_3 нитрует Л. При этом на каждые 3 элементарных звена нитролигнина приходится ок. 2 групп NO_2 . Одновременно Л. окисляется, приобретая карбоксильные группы, число к-рых определяется условиями нитрования. Л. легко хлорируется. Хлор вступает как в ароматич. ядро, так и в боковые цепи. Атом хлора в ароматич. ядрах (с закрытыми фенольными группами) Л. хвойных пород занимает положение 6 относительно боковой цепи. Положение хлора в боковых цепях точно не установлено. В присутствии влаги одновременно с хлорированием происходит окисление Л. Получаемый хлорлигнин содержит карбоксильные группы.

При сплавлении Л. со щелочью образуются пирокатехин и протокатеховая к-та. Если метилированный Л. сплавить со щелочью и снова метилировать, а затем окислить KMnO_4 , получается ряд к-т, среди к-рых преобладают вератровая, изогемипиновая и дегидродивератровая. Каталитич. гидрирование Л. приводит к получению мономерных продуктов гидрогенолиза Л. В зависимости от условий реакции и типа катализатора получаются смеси различных соединений ароматич. или гидроароматич. рядов. Так, при гидрировании водородом Л. осины в присутствии медно-хромового катализатора при 250—260 °С получается смесь производных пропилциклогексана: 4-*n*-пропилциклогексанол-1, 4-*n*-пропилциклогександиол-1,2,3-(4-оксидциклогексил)пропанол-1. В присутствии никеля Ренея при 225—250 °С получают также производные пропилциклогексана, производные этил- и пропилбензола, а также гидрированные полимеры. При более низкой темп-ре в присутствии скелетного никеля образуются фенолы.

Л. легко окисляется. При окислении Л. нитробензолом в щелочной среде (при 160 °С) образуются ароматич. альдегиды. Из Л. хвойных пород получается ванилин (до 25% от массы Л.). Из Л. лиственных пород получается смесь сиреневого альдегида и ванилина, соотношения выходов к-рых несколько различаются в зависимости от породы древесины. В небольшом количестве получается также *n*-оксибензальдегид. Из изолированных Л. выходы ванилина значительно ниже. Ванилин может быть получен и окислением Л. кислородом в щелочной среде в присутствии нек-рых окислов металлов (CuO , Ag_2O , HgO). Из сульфитных щелоков ванилин с выходом до 4—6% получается также при щелочном гидролизе (нагревание с водными р-рами щелочей). При действии на Л. других окислителей (перекиси водорода, перманганата, хромовой к-ты и др.) получают ароматические к-ты, в том числе небольшое количество бензолполикарбонновых к-т и щавелевая к-та.

Применение. Л. пока не нашел широкого применения. Отходы гидролизной пром-сти (гидролизный Л.) и бумажной пром-сти (лигносульфоновые к-ты) являются сильно измененными, трудно используемыми формами Л. Более интересен Л. сульфатных щелоков, однако этот продукт нельзя считать отходом, т. к. он участвует в цикле регенерации щелочи в сульфат-целлюлозном производстве. Попытки найти рациональные

способы применения гродных отходов Л. пока еще не привели к существенным успехам.

Гидролизный Л. может быть использован как наполнитель в производстве прессованных досок и плит. Л., особенно полученный осаждением к-той из черных сульфатных щелоков, может применяться в качестве активного усилителя каучуков взамен газовой сажи в резиновой пром-сти. Гидролизный Л. для этой цели следует предварительно активировать, напр. нагреванием со щелочью в автоклаве. Являясь трехмерным полимером и обладая фенольными функциями, Л. может быть использован в производстве пластмасс как наполнитель при получении прессиделий, а также при синтезе терморезистивных смол взамен части фенола. Смолы бакелитового типа удовлетворительного качества м. б. получены при замене лигнином 30% фенола.

Из Л., в том числе гидролизного, путем его модифицирования (напр., окислением) м. б. получены заменители природных и синтетич. дубителей (регуляторы реологич. свойств, комплексообразователи и т. д.). Гидролизный Л. — хорошее сырье для получения активных углей. Л. применяют в производстве пористого кирпича. Лигноссульфоновые к-ты, остающиеся в барде после сбраживания содержащихся в сульфитных щелоках сахаров на спирт, находят применение в нек-рых отраслях пром-сти (как дешевые крепители и связующие в литейном производстве, при формовании керамич. и абразивных изделий, добавки к цементу, пластифицирующие добавки в бетон, для брикетирования угольной пыли, рудной мелочи, для улучшения реологич. свойств глинистых р-ров при бурении, в дорожном строительстве). Лигноссульфоновые к-ты обладают слабым дубящим свойством, и поэтому сульфит-спиртовая барда используется при дублении кожи.

Из Л. могут быть получены ценные продукты: ванилин, ванилиновая к-та, протокатеховый альдегид, протокатеховая к-та, пирокатехин. Выходы этих веществ из гидролизного Л., однако, малы. Из природного Л., содержащегося в древесных опилках, м. б. получены те же продукты с более высокими выходами.

Лит.: Никитин Н. И., Химия древесины и целлюлозы, М. — Л., 1962; Химия древесины, под ред. Л. Э. Уайза, Э. С. Джана, пер. с англ., т. 1, М. — Л., 1959, гл. XI; Грушиков О. П., Елкин В. Р., Резников В. М., Достижения и проблемы химии лигнина, М., 1973; Lignin, ed. K. V. Sarkanen, N. Y., 1971; Браунс Ф. Э., Браунс Д. А., Химия лигнина, пер. с англ., М., 1964; Грушиков О. П., Шорыгина Н. Н., Усп. хим., 39, в. 8, 1459 (1970); 40, в. 8, 1394 (1971); 41, в. 11, 2024 (1972); Чудаков М. И., Промышленное использование лигнина, 2 изд., М., 1972. Н. Н. Шорыгина.

ЛИНЕЙНЫЕ ПОЛИМЕРЫ (linear polymers, lineare Polymere, polymères linéaires) — полимеры, в макромолекулах к-рых атомы или атомные группы располагаются в виде открытой цепи или вытянутой в линию последовательности циклов. К числу Л. п. относятся, напр., натуральный каучук и целлюлоза.

ЛИНОЛЕУМ — см. *Покртия для полов.*

ЛИТЕРАТУРА О ПОЛИМЕРАХ (literature of polymers, Literatur von Polymere, literature des polymères). Список важнейших книг и периодич. изданий, посвященных химии, физике и технологии полимеров и полимерных материалов, приведен в конце III тома.

ЛИТЬЕ КОМПАУНДОВ, заливка компаундами (casting of compounds, Formgießen von Mischungen, coulée des mélanges) — 1) метод герметизации и изоляции изделий электронной, радио- и электропромышленности *компаундами полимерными*, 2) способ формования изделий из компаундов.

В зависимости от вязкости компаунда литые осуществляются без давления или под небольшим давлением [до 0,5 Мн/м^2 (5 кгс/см^2)]. В простейшем случае герметизации и изоляции компаунд из любой емкости заливают до краев кожаня прибора (или до краев открытой формы, в к-рую помещают прибор, если он не имеет кожу-

ха). При формировании изделий компаунд заливают в пустую открытую форму. Для повышения производительности Л. к. и улучшения качества получаемых изделий применяют специальное технологич. оборудование для смешения компонентов компаунда, его дозирования и подачи в форму. Последнюю изготовляют из политетрафторэтилена, кремнийорганич. каучуков и компаундов на их основе, луженой жести, алюминия, стали и др. материалов. Формы из полимерных материалов сравнительно просты в изготовлении, однако менее долговечны.

В нек-рых случаях вместо литья в форму или кожух засыпают таблетированный порошкообразный компаунд, к-рый при нагревании формы расплавляется и заполняет ее. Такой способ переработки более прост, чем Л. к., поддается автоматизации. Л. к. под давлением требует применения закрытых форм, имеющих литниковую систему для подачи материала в оформляющую полость формы. Такие формы по конструкции отличаются от обычных *литевых форм* более тонкими стенками, т. к. работают под меньшим давлением. Компаунд подают в формы снизу для вытеснения из них воздуха, к-рый при заливке сверху может задерживаться под выступами формы. Для предотвращения прилипания компаунда на поверхность формы наносят разделительный слой, состоящий из кремнийорганич. каучука, кремнийорганич. жидкости, воска, полиэтилена или др. материалов.

Заполненные компаундом формы или кассеты с изделиями помещают в термошкафы или (если время отверждения не превышает 2—3 ч) в конвейерные печи. Длительность отверждения большинства компаундов — существенный недостаток Л. к., т. к. при массовом производстве требуется большое количество форм и большая производственная площадь для работы с ними. Поэтому Л. к. в нек-рых случаях заменяют более производительными методами — *литевым прессованием*, обволакиванием изделий тиксотропными компаундами, насыщением порошкообразных компаундов в электрическом поле или из псевдооживленного слоя (см. *Напыление*).

Лит.: Харпер Ч., Заливка электронного оборудования синтетическими смолами, пер. с англ., М.—Л., 1964; Черняк К. И., Эпоксидные компаунды и их применение, 3 изд., Л., 1967. А. М. Пойманов.

ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ (injection moulding, Spritzguß, moulage par injection) — метод формирования изделий из пластмасс и резиновых смесей в *литевых машинах*, заключающийся в размягчении материала до вязкотекучего состояния и последующем перемещении его в *литевую форму*, где материал затвердевает при изменении темп-ры, приобретая конфигурацию внутренней полости формы. Этим методом получают изделия массой от нескольких г до нескольких кг с толщиной стенок 6—10 мм (в редких случаях 15—20 мм). См. также *Литье под давлением термопластов*, *Литье под давлением реактопластов*, *Литье под давлением резиновых смесей*.

При литье под давлением (рис. 1) материал в гранулированном или порошкообразном виде поступает в пластикационный (инжекционный) цилиндр литевой машины, где прогревается и перемешивается вращающимся шнеком. По мере пластикации шнек отходит назад (на рисунке показано положение при выстреле). В поршневых машинах пластикация осуществляется только в результате прогрева. При переработке термопластов цилиндр нагревают до 200—350 °С, при переработке реактопластов и резиновых смесей — до 80—120 °С. Пластикованный материал при поступательном движении шнека или поршня нагнетается в литевую форму, где термопласты в зависимости от их природы и требований, предъявляемых к изделию, охлаждаются до 20—40 °С (полистирол, полиэтилен) или до 80—120 °С (полиформальдегид, поликарбонат), а

реактопласты и резины нагреваются до 160—200 °С. В форме материал выдерживается под давлением для уплотнения, что значительно снижает последующую усадку при охлаждении изделия вне формы.

Объем изделий, получаемых Л. п. д., ограничивается объемом материала, к-рый может быть выдавлен червяком или поршнем при наибольшем ходе. В разновидности метода, наз. и н т р у з и е й, удается на той же машине изготовить изделия значительно большего объема (в 2—3 раза). При обычном режиме литья под давлением материал пластицируется вращающимся червяком, а нагнетается в литевую форму невращающимся. При интрузии инжекционный цилиндр снабжают соплом с широким каналом, позволяющим расплаву перетекать в форму при вращении червяка до начала его поступательного движения. Обычно 70—80% формы заполняют под давлением вращающегося червяка. Литевые машины, работающие в режиме интрузии, оснащены подпрессовочными устройствами для компенсации значительной усадки материала при его охлаждении. При интрузии скорость впрыска материала в форму ниже, чем при обычном режиме литья, однако

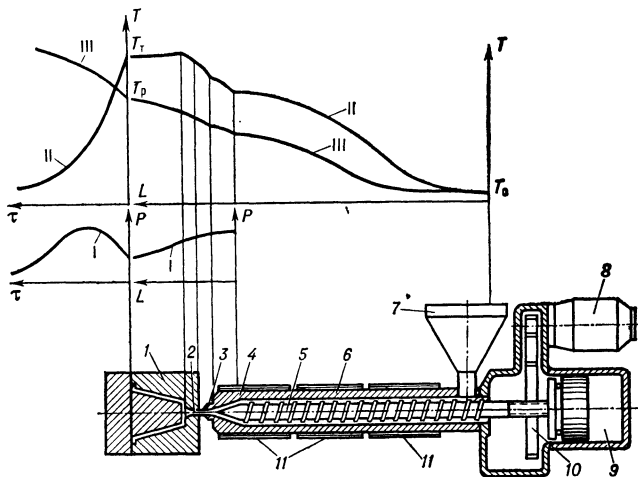


Рис. 1. Схема шнековой литевой машины с диаграммами распределения давления (I) и темп-ры (II — для термопластов, III — для реактопластов) по длине машины, а также по времени (после впрыска материала в форму): 1 — литевая форма; 2 — литниковая втулка; 3 — сопло; 4 — головка пластикационного цилиндра; 5 — шнек; 6 — пластикационный цилиндр; 7 — бункер; 8 — привод; 9 — гидравлич. цилиндр; 10 — передаточный механизм; 11 — электрич. нагреватели.

общая длительность цикла изготовления изделия не увеличивается благодаря частичному совмещению во времени отдельных операций.

Основные параметры процесса. Эффективное давление, действующее непосредственно на материал в форме, из-за потерь в узлах машины ниже того, к-рое создается шнеком (рис. 1, кривая I). В самой форме оно снижается от входа к ее задней стенке. Значение давления в форме и характер его распределения по длине зависят от физико-механич. свойств полимера, режима Л. п. д., а также от конфигурации и размеров изготавливаемого изделия.

Кривая давление — время, построенная для одной точки на входе в форму, представлена на рис. 2. Следует отметить, что характер изменения давления в форме зависит не только от продолжительности отдельных стадий цикла, но и от расположения рассматриваемой точки относительно входного отверстия. Развитие давления в форме наглядно описывается в трехмерных координатах (рис. 3). По мере заполнения формы давление в каждой точке (от a_1 до a_n) возрастает. В точке

a_n форма заполнена. Уплотнение материала (приток новых порций из пластикационного цилиндра) вызывает увеличение давления на каждом участке ($b_1c_1, b_2c_2 \dots b_n c_n$). В результате затвердевания материала

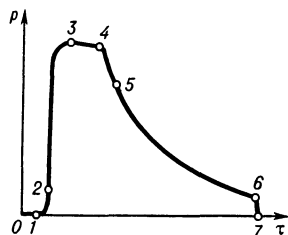


Рис. 2. Кривая давление — время для одной точки литьевой формы: участок 1—2 — заполнение формы; 2—3 — нарастание давления; 3—4 — уплотнение материала; 4—5 — выталкивание материала из формы; 5—затвердевание литника; 6—7 — падение остаточного давления в изделии.

и его усадки происходит некое снижение давления в форме (участки $c_1d_1, c_2d_2 \dots c_n d_n$). Дальнейшее охлаждение материала происходит без притока новых порций, в результате чего уменьшение давления происходит быстрее (участки d_1e_1, d_2e_2).

Регулирование давления в цикле Л. п. д. позволяет наравлено изменять свойства изделий. Такую регулировку особенно легко осуществить в шнековых литьевых машинах, оснащенных механизмами, обеспечивающими переключение давления в гидравлич. системе машины по заданной программе.

По одному из режимов Л. п. д. давление в гидравлич. системе после заполнения формы дополнительно поднимается и затем поддерживается постоянным. По др. вариант давление в гидравлической системе и сопле пластикационного цилиндра после заполнения формы в течение нескольких сек сохраняется на прежнем уровне, а затем сбрасывается. Если на входе в форму снизить давление до значения, равного давлению в конце формы в данный момент, то можно добиться равномерного распределения давления вдоль всей формы. Режим литья под давлением со сбросом давления позволяет эффективнее использовать усилие записания литьевой машины (т. е. увеличить площадь изготавливаемого изделия), а при заданной площади изделия и небольшом усилии записания исключить опасность раскрытия формы и образование на изделии облоя.

Как уже отмечалось, при Л. п. д. давление на материал в форме в течение цикла формования падает (см. рис. 1), что может привести к усадке изделия в форме при охлаждении, особенно значительной при изготовлении толстостенных изделий. Для того чтобы предотвратить этот эффект, применяют специальные формы, давление в которых создается с двух сторон: шнеком и механизмом закрывания формы через шток и пуансон (см. также *Литьевые машины*). Указанный метод наз. и инъекционным прессованием.

Перерабатываемый материал нагревается в пластикационном цилиндре внешними нагревателями, установленными на цилиндре, а также за счет тепла трения, выделяемого при пластикеции в шнеке (см. рис. 1, кривые II и III). В передней части пластикационного цилиндра материал разогревается дополнительно в узком пространстве между горячими стенками, а при

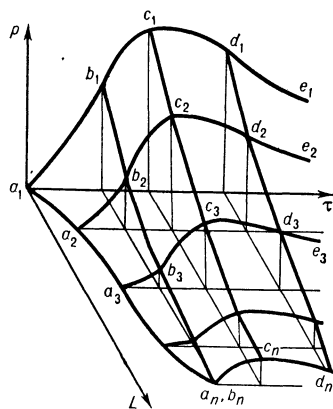


Рис. 3. Диаграмма давление — время — длина литьевой формы.

выпрыске в форму — за счет сдвиговой деформации в узких каналах сопла и литниковой втулки. Температура термопластов при течении по форме почти не меняется, а реактопластов и резин несколько увеличивается, т. к. течение осуществляется медленнее и материал продолжает нагреваться от горячих стенок формы.

Затвердевание изделия начинается с поверхности. При этом термопласты охлаждаются ниже темп-ры стеклования, после чего изделие можно извлекать из формы. Отверждение реактопластов сопровождается повышением темп-ры. Скорость затвердевания материала в форме зависит от температуры формования, темп-ры стенок формы, а также от толщины изделия и теплофизич. свойств материала.

Различный характер изменения темп-ры и давления на отдельных участках формы обуславливает неодинаковое протекание физико-химич. процессов в перерабатываемом материале и, так. обр., предопределяет анизотропию свойств полученного изделия (см. об этом *Литье под давлением термопластов*).

Кроме давления и темп-ры, на свойства готового изделия оказывают влияние продолжительность отдельных стадий цикла, а также конфигурация и размеры формы, свойства материала (вязкость, температуропроводность, термостабильность, релаксационные свойства и др.), особенности его пластикеции (характер изменения темп-ры по объему порции материала, способ передачи давления в форму и др.).

Математическое описание процесса. Многообразие физич. и химич. процессов, протекающих при Л. п. д., определяет сложность математич. описания данного метода переработки. Существующие способы описания базируются, в основном, на использовании упрощенных ур-ний гидродинамики и теплопередачи с учетом реологич. свойств материала.

С нек-рым допущением течение полимерного материала по каналам литниковой втулки и по литьевой форме может рассматриваться как стационарное изотермическое, описываемое ур-ниями установившегося ламинарного осесимметричного движения между двумя параллельными пластинами (для литьевой формы) или по цилиндрич. каналу (для литника). Протекающие при этом деформационные процессы характерны для несжимаемых (неньютоновских) жидкостей и подчиняются степенному закону изменения вязкостных свойств. Теплообмен при течении материала по литьевой форме рассматривают как одномерный тепловой поток от нагретого материала с темп-рой T_M к охлаждаемой стенке формы с постоянной темп-рой T_F (для термопластов) или от нагретой стенки к менее нагретому материалу (для реактопластов и резиновых смесей).

В общем виде ур-ния движения (1), энергии (2), реологич. ур-ние вязкой жидкости (3) и ур-ние неразрывности (4) для случая одномерного движения записываются:

$$\frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} \quad (1)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} - a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) = \frac{\mu}{\rho C_p} S \quad (2)$$

$$\tau_{xy} = \mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} \right)^n \quad (3)$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} = 0 \quad (4)$$

где p — давление, прикладываемое к материалу в направлении x ; τ_{xy} — напряжение сдвига в направлении движения x ; $\frac{\partial v_x}{\partial y}$ — градиент скорости в направлении y ; n — индекс течения, учитывающий отклонение реологич. свойств расплава от ньютоновской жидкости;

T — темп-ра материала; a — коэфф. температуропроводности; S — диссипативная функция; μ — вязкость материала; ρ — плотность материала; C_p — теплоемкость материала.

Совместное решение этих ур-ний при различных граничных условиях, отражающих различную постановку задачи для Л. п. д. аморфных и кристаллич. термопластов, реактопластов или резиновых смесей, позволяет приближенно определить скорость движения материала по литьевой форме, время ее заполнения, перепад давления по длине формы в период ее заполнения и др. Различными интерпретациями этих ур-ний пользуются для решения конкретных задач численными методами. Однако применение их для более общих расчетов затрудняется сложностью зависимостей вязкостных и теплофизич. свойств расплава от непрерывно изменяющихся в цикле литья темп-р и напряжений сдвига.

Для описания формирования материала на стадии уплотнения применяют ур-ние состояния, связывающее уд. объем (V) материала с температурой (T) и давлением (p):

$$(V - \omega)(p + M) = KRT \quad (5)$$

где ω , M , K — константы ур-ния состояния полимера (определены для ряда материалов), R — универсальная газовая постоянная.

Это ур-ние м. б. использовано для определения изменения темп-ры и давления материала при постоянной плотности или для определения усадки (изменение объема материала) в процессе охлаждения при заданных значениях давления и темп-ры.

Стадия уплотнения материала характеризуется небольшими градиентами скорости течения расплава ($0,1-1 \text{ сек}^{-1}$). Изменение плотности (ρ) материала во времени (t) с учетом ур-ния (5) в общем виде м. б. записано:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{\left(\omega + \frac{KRT}{p+\pi}\right)^2} \left[\frac{RT}{(p+\pi)^2} \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{R}{p+\pi} \frac{\partial T}{\partial t} \right] \quad (6)$$

Ур-ние неразрывности для этого периода формирования имеет вид:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho V_x) = 0 \quad (7)$$

Совместное решение ур-ний (1) и (3) (при значениях параметров, характерных для процесса уплотнения) с ур-ниями (2) (при допущении одномерности теплового потока), (6) и (7) при соответствующих граничных условиях позволяет описать поведение материала на этой стадии. Решение этих ур-ний в общем виде представляет значительные трудности. Для решения частных задач принимают допущения и наиболее упрощенный характер изменения параметров и свойств материала в цикле литья.

Упрощенное моделирование теплообмена материала в литьевой форме, протекающего при его охлаждении после снятия давления (при допущении постоянства теплофизич. коэфф. и отсутствия внутренних источников тепловыделения), проводится с помощью дифференциальных ур-ний теплопроводности с краевыми условиями первого рода (для неограниченной пластины):

$$\bar{\theta} = \frac{T(t) - T_{\Phi}}{T_m - T_{\Phi}} = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(-\mu_n^2 F_0) \quad (8)$$

где $\bar{\theta}$ — средняя относительная темп-ра;

$$B_n = \frac{8}{(2n-1)^2 \pi^2};$$

$$\mu_n = (2n-1) \frac{\pi}{2}.$$

Решением ур-ния (8) можно определить изменение темп-ры материала во времени $T(t)$ или найти время t охлаждения материала от темп-ры T_m , при к-рой он поступает в форму, до нек-рой заданной темп-ры. При этом $F_0 = \frac{a\tau}{h^2}$ (a — коэфф. температуропроводности, h — половина толщины детали).

Приведенные выражения (1—8) позволяют проводить приближенные инженерные расчеты, необходимые при определении технологич. режимов Л. п. д. (тепловые, скоростные, силовые), размеров оснастки и параметров оборудования (усилия впрыска, загираания, площади литья и др.). Существуют различного рода эмпирич. соотношения, к-рые упрощают подобные расчеты, однако требуют знания в каждом конкретном случае характеристик перерабатываемого материала.

Лит.: Завгородний В. К., Калинин Э. Л., Марам Е. И., Литьевые машины для термопластов и реактопластов, М., 1968; Торнер Р. В., Основные процессы переработки полимеров, М., 1972; Мак-Келви Д. М., Переработка полимеров, пер. с англ., М., 1965; Басов Н. И., Скуратов В. К., Ким В. А., Оборудование для производства объемных изделий из термопластов, М., 1972; Лапин В. В., Основы переработки термопластов литьем под давлением, М., 1974. Э. Л. Калинин, Е. И. Марам.

ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ РЕАКТОПЛАСТОВ

(injection moulding of thermosets, Spritzguß von Duroplasten, moulage par injection des thermodurcissables). Основные принципы процесса приводятся в ст. *Литье под давлением*. Здесь же описана специфика переработки этим методом реактопластов, к-рая заключается в необходимости строгой регулировки темп-ры. Если темп-ра пластикации превышает оптимальную, происходит отверждение материала еще до заполнения *литьевой формы*. При темп-ре ниже оптимальной реактопласт плавится долго и затвердевает, не превратившись в расплав с необходимой вязкостью (для нагнетания в форму высоковязкого расплава усилие впрыска, создаваемое машиной, недостаточно).

Особенностью Л. п. д. р. является также то, что материал подается в обогреваемую форму, а не в охлаждаемую, как при литье термопластов. Условия Л. п. д. р. приведены в таблице.

Литье на червячных *литьевых машинах* — наиболее эффективный и экономичный метод переработки реактопластов, позволяющий осуществить высококачественную пластикацию материала и быстро отвердить его в форме, предотвратив коробление готового изделия. Метод позволяет получать изделия массой до 2—3 кг с большой поверхностью и разнотолщинностью стенок. По физико-механическим характеристикам такие изделия не уступают изделиям, отформованным др. методами.

В поршневых литьевых машинах пластикация происходит только за счет тепла, подводимого к материалу от стенок цилиндра. В этом случае не удается добиться равномерного прогрева материала по всей массе и гомогенизации расплава. В связи с указанными недостатками разработан метод Л. п. д. р. на поршневых машинах (т. н. струйное формирование), при к-ром пластицируемый реактопласт нагнетается в форму через обогреваемое сопло. Проходящий по такому соплу материал быстро нагревается и с большой скоростью заполняет форму. После окончания впрыска давление в цилиндре снижается, а сопло охлаждается водой. Этот метод позволяет получить на короткое время расплав реактопласта пониженной вязкости, что дает возможность отливать мелкие изделия с тонкой арматурой.

Л. п. д. р. начало осуществляться в 1960-е гг. почти одновременно в Великобритании, США, ФРГ и Японии.

Лит.: Dietz R. G., Kunststoff — Berater, 15, № 8, 745 (1970); Завгородний В. К., Калинин Э. Л., Марам Е. И., Литьевые машины для термопластов и реактопластов, М., 1968; Wobcken W., в кн.: Kunststoff —

Условия переработки реактопластов литьем под давлением на червячных машинах

Связующее	Наполнитель	Темп-ра цилиндра, °С		Темп-ра сопла, °С	Темп-ра расплава на выходе из сопла, °С	Давление впрыска, Мн/м ² (кгс/см ²)	Темп-ра формы, °С
		на входе	на выходе				
Феноло-формальдегидное То же То же	Древесная мука	60—70	85—100	85—100	110—120	60—120 (600—1200)	160—180
	Асбест	60—70	95	105	110—115	120—150 (1200—1500)	170—185
	Каучук	60—70	95	105	120	60—120 (600—1200)	160—180
Мочевино-формальдегидное	Древесная мука	55—65	85—100	100—110	115—120	70—130 (700—1300)	150—165
Меламино-формальдегидное То же	Древесная мука	55—65	90—100	100—110	115—120	70—120 (700—1200)	150—165
	Асбест	50—60	80—90	90—100	100—115	100—160 (1000—1600)	160—170
Полиэфирное То же	Стекловолокно	60—80	60—80	60—80	70—90	90—120 (900—1200)	170—190
	Асбест						

Примечание. Давление пластикации во всех случаях не превышает 30 Мн/м² (300 кгс/см²), частота вращения червяка ок. 50 об/мин, длительность пребывания материала в инжекционном цилиндре 4—20 сек, продолжительность впрыска 2—7 сек.

Handbuch, Bd 10, Münch., 1968, S. 689; Schaf W., Hahnemann A., Verarbeitung von Plasten, Lpz., 1968; Загородный В. К., Механизация и автоматизация переработки пластических масс, 3 изд., М., 1970; Вальковский Д. Г., в сб.: Новое в переработке полимеров. Сб. переводов и обзоров из иностр. периодич. литературы, М., 1969, с.45.

ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ (injection moulding of rubber mixtures, Spritzguß von Gummimischungen, moulage par injection des mélanges de caoutchouc). Основные принципы процесса приводятся в ст. *Литье под давлением*. В данной статье описана специфика переработки этим методом резиновых смесей. Литье под давлением применяют для переработки резиновых смесей в фасонные изделия, гл. обр. толстостенные (иногда с металл. арматурой). При этом *вулканизация* осуществляется в подогреваемой *литьевой форме*. При литье резиновых смесей можно применять *литьевые машины*, разработанные для переработки реактопластов. Однако лучшие результаты дает использование специальных машин, характеризующихся след. параметрами: 1) длина червяка пластилятора не более 12—15 D (D — диаметр); 2) степень сжатия материала в инжекционном цилиндре не более 1,25—1,50; 3) давление впрыска 60—170 Мн/м² (600—1700 кгс/см²); 4) уд. усилие смыкания литьевой формы 18—25 Мн/м² (180—250 кгс/см²); 5) темп-ра формы до 220 °С. Желательно также, чтобы литьевая машина имела зону декомпрессии для удаления летучих продуктов в процессе переработки.

При течении резиновой смеси через сопло литьевого устройства и литниковую систему формы давление теряется и в гнездах литьевой формы оно составляет, как правило, 50% от давления впрыска. Темп-ра материала в момент окончания его подачи в форму на 10—30 °С ниже темп-ры стенок формы. Материал соприкасается с горячими стенками формы, нагревается в ее замкнутой полости и его давление внутри гнезд формы возрастает, достигая 100 Мн/м² (1000 кгс/см²). Обычно зазор по плоскости разъема формы составляет 0,01—0,02 мм и при таком давлении резиновой смеси невозможно избежать образования облоя. Прецизионные формы, обеспечивающие получение безоблойных изделий, дороже обычных в ~5 раз.

При конструировании форм следует учитывать значительную усадку материала, к-рая обычно на 20—25% выше усадки резиновых смесей при прессовании. Диаметр литниковых каналов в форме должен быть минимальным (обычно 3—4 мм) для уменьшения потерь резиновой смеси, но достаточным для того, чтобы гнезда успели заполниться за время впрыска.

Резиновая смесь для литья должна обладать след. свойствами: 1) небольшой склонностью к *подвулканизации* при повышенных темп-рах (время начала подвулканизации по Муни не менее 10 мин при 120 °С); 2) способностью к быстрой вулканизации по окончании впрыска материала в литьевую форму; 3) способностью

к резкому разогреванию вследствие внутреннего трения в материале и трения о стенки сопла; 4) легкостью истечения через сопло диаметром 3—4 мм при определенной вязкости.

Для литья резиновых изделий широкого ассортимента лучше всего подходят резиновые смеси с вязкостью по Муни 40—60 (при 100 °С). Смеси с вязкостью выше 80—100 перерабатывать литьем нецелесообразно, т. к. в этом случае необходимо значительно увеличивать диаметр литниковых каналов, что приводит к повышению отходов производства. Смеси с вязкостью ниже 20—30 плохо прогреваются в инжекционном цилиндре и сопле литьевой машины.

Вязкость смесей можно уменьшить, понижая количество наполнителя в смеси (если это допустимо с точки зрения эксплуатационных требований, предъявляемых к полученному изделию) или вводя в смесь пластификатор. Даже небольшое количество последнего (5—10 мас. ч.) заметно улучшает литьевые свойства резиновых смесей. Хорошим пластификатором для резиновых смесей на основе большинства неполярных каучуков является низкомолекулярный полиэтилен. Кроме того, для смесей на основе бутадиен-нитрильных каучуков применяют стабилизированный поливинилхлорид, а для смесей на основе бутадиен-стирольных каучуков — полистирол. Вместе с тем введение в смесь пластификатора, как правило, ухудшает ее адгезионные свойства. Поэтому при изготовлении резиноталлич. изделий лучше снижать вязкость смеси, повышая темп-ру в инжекционном цилиндре литьевой машины или скорость вращения червяка.

Подбор вулканизующих систем для резиновых смесей, перерабатываемых литьем, должен быть особенно тщательным, т. к. темп-ра в инжекционном цилиндре машины достигает 120 °С, что вызывает опасность подвулканизации. Рекомендуются ускорители вулканизации, обладающие замедленным действием в начальной стадии процесса и обеспечивающие высокую скорость вулканизации в литьевой форме. Хорошие результаты дают системы, содержащие сульфенамиды, напр. комбинация сера — саптор — тиурам. Такая система обеспечивает завершение вулканизации в литьевой форме за 50—70 сек. В то же время резиновые смеси, содержащие только тиурам, склонны к подвулканизации при высоких темп-рах. Кроме того, в резиновые смеси можно ввести замедлители подвулканизации: органич. к-ты, их ангидриды (напр., фталевый), соли, имиды и др.

Наилучшей литьевой способностью обладают резиновые смеси на основе изопреновых каучуков. Далее, в порядке ухудшения литьевых свойств, следуют смеси на основе мягких типов хлоропrenoвых и бутадиен-нитрильных каучуков, бутадиен-стирольных, бутадиеновых, жестких типов хлоропrenoвых и бутадиен-нитрильных каучуков и фторкаучуков.

К основным преимуществам литья под давлением перед *прессованием резиновых смесей* относятся: 1) возможность более равномерной вулканизации массивных изделий при высоких температурах (до 200 °C); 2) отсутствие стадии приготовления заготовки определенной конфигурации и заданного объема (или массы); 3) снижение отходов резины до 5—15%; 4) большая однородность свойств изделий по толщине, более высокая прочность при изгибе и растяжении, что объясняется равномерным прогревом материала при переработке; 5) возможность автоматизации процесса. Литье под давлением не применяют для изготовления резино-тканевых изделий, а также тонких изделий с большими поверхностями (напр., листов, лент).

Лит.: Достижения науки и технологии в области резины. Сб. статей, под ред. Ю. С. Зуева, М., 1969; Шварц А. И., Анализ процесса литьевого формования и выбор оптимальных параметров при работе на литьевых машинах червячно-плунжерного типа, М., 1971; Шварц А. И., Конгаров Ю. С., Состояние и перспективы развития производства резиновых изделий литьевым методом, М., 1968; Технико-экономические основы проектирования современного процесса формования-вулканизации резинотехнических изделий, М., 1969; Захарьев Г. А., Жданов И. М., Основные виды современного оборудования для литья резин под давлением и некоторые рекомендации по его проектированию и подбору, М., 1968; Remond D. A., Rev. génér. caout. et plast., 44, № 3, 331 (1967).
И. М. Жданов.

ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ТЕРМОПЛАСТОВ, injection moulding of thermoplastics, Spritzguß von Thermoplasten, moulage par injection des thermoplastiques). Основные принципы процесса приводятся в ст. *Литье под давлением*. В данной статье описана в основном специфика переработки этим методом термопластичных материалов.

Физико-химические процессы, протекающие при литье термопластов. Пластикация полимера в материальном цилиндре *литьевой машины* сопровождается переходом материала в вязкотекучее состояние. Гомогенизация расплава завершается при течении полимера с высокой скоростью через сопло, когда вследствие значительных сдвиговых напряжений темп-ра расплава дополнительно повышается. Одновременно в сопле происходит ориентация макромолекул и надмолекулярных образований, к-рая продолжается при течении расплава полимера в *литьевой форме*. При заполнении формы макромолекулы ориентируются в направлении движения потока материала, причем степень ориентации растет с увеличением сдвиговых напряжений, т. е. с увеличением давления литья, скорости заполнения формы и с уменьшением сечения полости формы. Ориентация сопровождается упрочнением материала в направлении ориентации, что, при соответствующей конструкции формы, позволяет получать изделия с повышенной прочностью тех частей, к-рые несут наибольшую нагрузку в процессе эксплуатации.

Вследствие расширения потока расплава термопласта в форме перпендикулярно направлению течения в нем возникают соответствующие ориентационные напряжения. Оба указанных процесса ориентации происходят одновременно и, складываясь, могут привести к двухосной ориентации материала в изделии. При этом степень ориентации уменьшается по мере удаления от входного отверстия формы, что обуславливает анизотропию свойств изделия в направлении течения. Различие в степени ориентации по длине и в поперечном сечении изделий приводит к возникновению внутренних остаточных напряжений, к-рые могут привести к деформации изделий, их растрескиванию и др.

Др. причина возникновения внутренних остаточных напряжений в изделиях из термопластов, полученных литьем под давлением, — различия в скоростях и степени охлаждения материала в поверхностных и внутренних слоях. При соприкосновении с холодными стенками формы полимер быстро затвердевает. Темп-ра во внутренних слоях материала из-за низкой тепло-

и температуропроводности полимеров остается более высокой, поэтому внутри изделия процессы релаксации и структурообразования успевают пройти полнее. Так, если поверхностные слои литых изделий из кристаллизующихся термопластов обычно аморфны или имеют мелкокристаллич. структуру, то центральные слои, особенно в толстостенных изделиях, характеризуются более высокой степенью кристалличности и большими по размеру кристаллич. образованиями. Это приводит к возникновению в материале термич. напряжений и обуславливает его структурную неоднородность, что также отрицательно сказывается на прочностных и эксплуатационных свойствах изделий.

Ориентационные напряжения в готовом изделии без изменения его конфигурации и размеров уменьшить не удается, поэтому при разработке конструкции формы и выборе режимов литья необходимо принимать меры для уменьшения степени ориентации материала в форме.

Термич. напряжения можно снизить либо уменьшением перепада темп-р между материалом и формой, либо прогревом готовых изделий (см. *Термическая обработка*). В случае кристаллизующихся полимеров одновременно происходит дальнейшая кристаллизация и повышается однородность структуры.

В ходе процесса под действием высоких темп-р и значительных механич. напряжений в полимере могут происходить деструктивные процессы, сопровождающиеся выделением летучих продуктов, изменением цвета материала и др. Поэтому при литье под давлением ряда термически нестабильных полимеров необходимо использовать эффективные стабилизаторы.

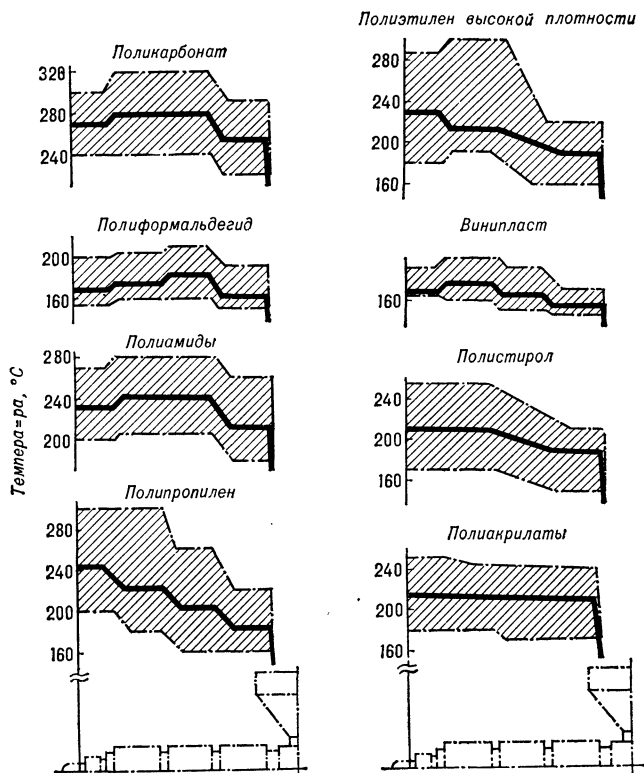
При охлаждении изделия в форме и после его извлечения из нее наблюдается *усадка* — уменьшение линейных размеров изделия. Величина усадки зависит от сжимаемости расплава полимера, его коэфф. объемного термич. расширения, скорости релаксации и степени кристалличности. Усадка в форме частично компенсируется ее подпиткой расплавом до момента затвердевания литника; поэтому материал усаживается гл. обр. после извлечения изделия. Ориентация макромолекул и надмолекулярных образований при литье, а также неравномерность охлаждения изделия в форме обуславливают анизотропию усадки вдоль и поперек направления течения расплава, на участках изделия с различной толщиной и т. д. Анизотропия усадки особенно заметна у кристаллизующихся полимеров. Малая скорость релаксации и кристаллизации приводит к тому, что усадочные явления развиваются в течение длительного времени, что препятствует получению изделий со стабильными размерами.

Введение в полимерные материалы *структурообразователей* приводит к формированию надмолекулярных структур с повышенной стабильностью и однородностью, что в конечном итоге может обеспечить изотропию свойств литевых изделий. Аналогичное влияние оказывает термич. обработка готовых изделий, но она значительно менее эффективна.

Режимы переработки. Режимы переработки распространенных термопластов приведены в табл. и на рис.

Полистирол можно перерабатывать в широком диапазоне темп-р (от 150 до 250 °C). В этом диапазоне он обладает хорошей текучестью, благодаря чему хорошо перерабатывается не только на червячных, но и на поршневых машинах. Полистирол не нуждается в предварительной сушке, однако предварительный подогрев материала в бункере до 50—70 °C способствует повышению производительности машины и улучшению качества изделий.

Полиэтилен хорошо перерабатывается литьем под давлением. При охлаждении полиэтилена в форме происходит его кристаллизация. Степень кристалличности влияет на твердость, прочность изделий и характер их деформации.



Температурные области литья под давлением нек-рых термопластов. Заштрихованная зона — возможная область переработки; жирная линия — оптимальный температурный режим.

Поликарбонат в области темп-р переработки отличается высокой вязкостью и термич. стабильностью. При изготовлении изделий из поликарбоната (особенно с низкой мол. массой) с повышением темп-ры литья снижаются прочность изделий при растяжении и относительное удлинение. Поэтому при производстве сложных изделий со строгими размерными допусками литье необходимо осуществлять при пониженной темп-ре расплава и повышенной темп-ре формы (не менее 100 °С). Перед загрузкой в бункер машины поликарбонат подсушивают при 70—75 °С в течение 4—6 ч (если мате-

Нек-рые параметры переработки и усадка термопластов при литье под давлением

Материал	Давление впрыска, Мн/м ² (кгс/см ²)	Темп-ра формы, °С	Усадка, %
Полистирол . . .	40—60 (400—600)	20—40	0,2—0,5
Полистирол ударопрочный . . .	60—100 (600—1000)	50—55	0,2—0,5
Полиэтилен низкой плотности . . .	50—100 (500—1000)	40—70	1—3
Полиэтилен высокой плотности . . .	90—110 (900—1100)	20—60	1—3
Поликарбонат . . .	80—120 (800—1200)	—	0,5—0,8
Полиформальдегид . . .	80—120 (800—1200)	65—75*	1,5—3,5
Полипропилен . . .	80—140 (800—1400)	40—70	1,0—2,5
Полиакрилаты . . .	80—150 (800—1500)	45—65	≤1,5
Поливинилхлорид пластифицированный . . .	50—90 (500—900)	20—60	<1
жесткий . . .	80—150 (800—1500)	40—50**	0,4—0,7
Полиамиды . . .	80—100 (800—1000)	60—120	~2

* Для нек-рых марок 90—120 °С. ** Для нек-рых марок 70—80 °С.

риал был плотно унакован) или при 120—130 °С в течение 12—20 ч (если материал был влажным). Влажность поликарбоната не должна превышать 0,05%.

Полиформальдегид очень чувствителен к действию высокой темп-ры. Время его пребывания при высокой темп-ре должно быть ограничено, иначе изменяется окраска материала и выделяются пары формальдегида. Расплав полимера имеет низкую текучесть; скорость впрыска при заполнении формы должна быть максимально возможной. Полиформальдегид отличается хорошими механич. свойствами при повышенных темп-рах, поэтому отлитые из него изделия можно извлекать из формы в горячем состоянии.

Полипропилен хорошо перерабатывается литьем под давлением в тонкостенные изделия; при изготовлении же толстостенных изделий возможна их значительная деформация после извлечения из формы. Вязкость расплава полипропилена в большей степени зависит от градиента скорости сдвига, чем от темп-ры. Поэтому при литье толстостенных изделий и изделий сложной конфигурации лучшие результаты можно достичь, повышая давление впрыска, а не темп-ру расплава. Полипропилен склонен к образованию усачных раковин в толще материала, поэтому выдержку его в форме следует осуществлять под возможно более высоким давлением, а также применять формы, конструкция которых препятствует образованию раковин.

Полиакрилаты и полиметакрилаты трудно перерабатываются литьем под давлением, т. к. темп-ры их размягчения и разложения близки, а вязкость расплава высока. Из-за чувствительности этих полимеров к изменению темп-ры переработки необходим строгий контроль режима пластикации. При охлаждении полиакрилатов и полиметакрилатов вязкость их расплава быстро растет, поэтому давление при заполнении материалом формы должно быть высоким. Эти полимеры перед переработкой желательно подсушивать при 65—90 °С в течение 2—3 ч. Для уменьшения внутренних напряжений изделия из полиакрилатов и полиметакрилатов подвергают термообработке при 75—85 °С в течение 2 ч в термощкафах.

Литье под давлением жесткого поливинилхлорида (винипласта) затруднено из-за низкой теплопроводности этого материала и небольшой разницы между темп-рами плавления и начала разложения. При разложении этого материала выделяется HCl, к-рый вызывает коррозию частей литьевой машины. Кроме того, экзотермич. реакция разложения мешает поддержанию необходимого темп-рного режима. При литье жесткого поливинилхлорида скорость впрыска должна быть максимально возможной.

Полиамиды перед литьем подсушивают в термощкафу при 70—80 °С в течение 4—5 ч. Время пребывания полимера в материальном цилиндре должно быть ограничено, т. к. при нагревании выше 80 °С он окисляется. Расплавы полиамидов имеют очень низкую вязкость, что позволяет отливать из них изделия сложной конфигурации. Для предотвращения самопроизвольного вытекания расплава из сопла литьевой машины оно снабжается запорным клапаном, открывающимся при определенном давлении впрыска.

Литье термопластов (целлулоида) применяется в пром-сти с последней четверти 19 века, однако широкое распространение этот метод получил только в 1940-е гг., когда был создан необходимый парк поршневых литьевых машин. С 1950-х гг. поршневые литьевые машины заменяются червячными, литье на к-рых стало важнейшим методом переработки термопластов.

Лит.: Заvorgодный В. К., Калинин В. Л., Марам Е. И., Литьевые машины для термопластов, М., 1968; Бернхардт Э. [сост.], Переработка

термопластичных материалов, пер. с англ., М., 1965; Загородний В. К., Механизация и автоматизация переработки пластических масс, 3 изд., М., 1970; Новое в переработке полимеров. Сб. переводов и обзоров из иностранной периодической литературы, М., 1969; Загородний В. К., Калинин Э. Л., Махаринский Е. Г., Оборудование предприятий по переработке пластмасс, Л., 1972. В. К. Загородний.

ЛИТЬЕ ЦЕНТРОБЕЖНОЕ — см. Центробежное формование.

ЛИТЬЕВОЕ ПРЕССОВАНИЕ, трансферное прессование (transfer moulding, Spritzpressen, moulage par transfert) — разновидность прессования реактопластов, при к-рой пластифицированный материал впрыскивается в предварительно замкнутую прессформу.

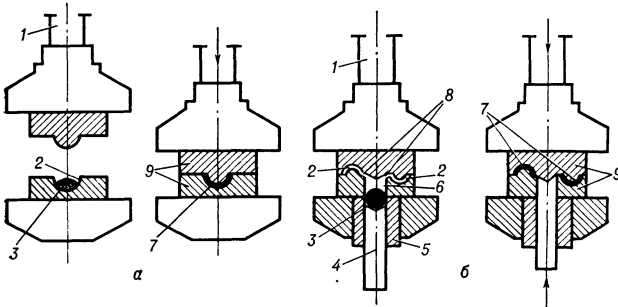


Рис. 1. Схема процессов формирования изделий из реактопластов (а — компрессионное прессование; б — литьевое прессование): 1 — верхний плунжер; 2 — оформляющие гнезда прессформы; 3 — перерабатываемый материал; 4 — поршень; 5 — трансферный цилиндр; 6 — загрузочное отверстие; 7 — изделие; 8 — литниковые каналы; 9 — прессформа.

му перемещающимся в осевом направлении поршнем (в отличие от компрессионного прессования, при к-ром материал загружается в полость открытой прессформы — рис. 1).

Для Л. п. применяются специальные трансферные гидравлич. прессы с двумя (верхним и нижним) рабочими плунжерами или универсальные прессы с одним верхним плунжером. В первом случае (см. рис. 1, б) предварительно нагретый или ненагретый материал 3 загружают через отверстие 6 в камеру трансферного цилиндра 5 при опущенном поршне 4, и прессформу замыкают верхним плунжером 1. Материал 3 пластицируется за счет нагревания от горячих стенок трансферного цилиндра 5 и под действием поршня 4, соединенного с нижним рабочим плунжером (на рис. не показан), нагнетается в оформляющие гнезда 2 прессформы через литниковые каналы 8. После отверждения изделия прессформа раскрывается и отформованные изделия с литниками выталкиваются поршнем 4 из прессформы, поршень опускается в исходное положение, а камера трансферного цилиндра вновь загружается материалом.

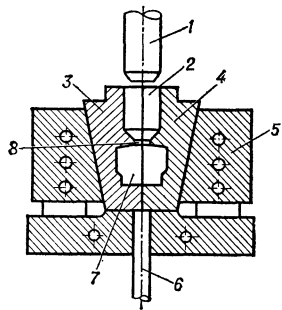


Рис. 2. Схема установки для литьевого прессования на универсальном прессе: 1 — поршень; 2 — камера; 3—4 — полуматрицы; 5 — обойма; 6 — выталкиватель; 7 — оформляющее гнездо прессформы; 8 — литниковый канал.

При Л. п. с помощью универсальных рамных или колонных прессов (рис. 2) на столе (нижней плите) пресса устанавливают обогреваемую обойму 5, в к-рую вставляют съемные полуматрицы 3 и 4. Прессматериал загружают в камеру 2 и после нагрева до необходимой темп-ры нагнетают поршнем 1 в гнезда прессформы.

После отверждения изделие выталкивают вместе с матрицей выталкивателем 6.

Камеру трансферного цилиндра удобнее загружать материалом не вручную, а с помощью червячного пластинатора, к-рый соединен непосредственно с трансферным цилиндром или может перемещаться в зону разреза прессформы для загрузки материала (рис. 3). При этом трансферный цилиндр загружается однородно пластифицированным материалом, что обеспечивает повышение производительности оборудования и качества отформованных изделий. Подъем и опускание поршня 2 осуществляется установленным в гидравлич. цилиндре 3 плунжером 1. Под давлением материала, пластицируе-

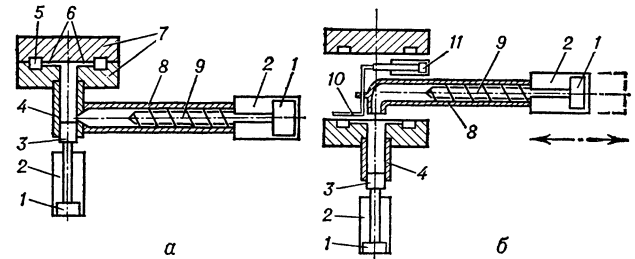


Рис. 3. Схема трансферного прессы с двумя вариантами загрузки материала (а — пластикатор соединен непосредственно с трансферным цилиндром; б — пластикатор может перемещаться в зону разреза прессформы): 1 — плунжер; 2 — гидравлич. цилиндр; 3 — поршень; 4 — трансферный цилиндр; 5 — оформляющие гнезда прессформы; 6 — литниковые каналы; 7 — прессформа; 8 — цилиндр пластикатора; 9 — червяк; 10 — шибер; 11 — плунжер гидравлич. цилиндра привода шибера.

мого вращающимся в обогреваемом цилиндре 8 червяком 9, последний перемещается вправо. После накопления необходимой для впрыска дозы материала червяк перемещается влево под действием плунжера 1 гидравлич. цилиндра 2 и нагнетает пластифицированный материал в полость трансферного цилиндра 4 (см. рис. 3, а).

Выходной торец перемещающегося червячного пластикатора (см. рис. 3, б) закрыт шибером 10, к-рый открывается только на время подачи материала из пластицирующего цилиндра в трансферный. Пластикация новой порции материала осуществляется в отведенном на сторону пластикаторе.

Поскольку при Л. п. материал впрыскивается в замкнутую форму, на отформованном изделии отсутствует грат (заусеницы) по полости разреза формы. Прибыль и литники удаляют из формы и материального цилиндра после каждого цикла.

Л. п. осуществляют при высоких уд. давлениях $150-200 \text{ Мн/м}^2$ ($1500-2000 \text{ кгс/см}^2$), что в 5—10 раз выше, чем при компрессионном прессовании. При этом давление в прессформе составляет $50-65 \text{ Мн/м}^2$ ($500-650 \text{ кгс/см}^2$).

Благодаря высоким давлениям и скоростям впрыска внутренние слои материала прогреваются лучше, чем при компрессионном прессовании. Материал дополнительно прогревается при соприкосновении с горячей металлич. поверхностью также в литниковых каналах и за счет внутреннего трения.

Предварительная пластикация материала и высокая скорость впрыска позволяют значительно повысить темп-ру процесса и сократить длительность отверждения материала в прессформе приблизительно в 2 раза по сравнению с компрессионным прессованием. При Л. п. удается изготовить изделия сложной конфигурации с недостаточной жесткой арматурой в прессформах с тонкими перегородками и деталями.

При Л. п. необходимо строго регулировать темп-ру пластикации. Если темп-ра превышает оптимальную, отверждение материала происходит еще до заполнения

прессформы. При темп-ре ниже оптимальной реактопласт плавится долго и затвердевает, не превратившись в расплав с необходимой вязкостью. Это затрудняет или делает невозможным выпресс материала в прессформу даже при повышенных давлениях.

Наиболее пригодны для Л. п. реактопласты на основе новолачных феноло-формальдегидных смол, расплавы к-рых имеют малую вязкость и сравнительно долго не отверждаются при темп-ре пластикации.

При использовании обогреваемых тиглей или трансферных цилиндров, в к-рых пластикация происходит только за счет тепла внешних нагревателей, очень важен выбор оптимальной глубины заполнения тигля.

На практике установлено, что при загрузке в тигель ненагретого материала глубина заполнения не должна превышать $0,5 D$, т. к. в этом случае достигается оптимальное с точки зрения теплообмена соотношение поверхности теплообмена и объема нагреваемого материала. При предварительном нагреве таблетированного материала глубина м. б. увеличена до $1D$, однако в этом случае давление выпресса должно быть повышено до $\sim 200 \text{ Мн/м}^2$ (2000 кгс/см^2). В том случае, если трансферный цилиндр загружается пластицированным материалом из червячного пластикатора, глубина заполнения цилиндра м. б. больше. Однако при чрезмерном увеличении глубины заполнения часть материала отверждается раньше, чем вся доза пройдет через литниковые каналы.

Из описанных выше особенностей Л. п. следует, что этот метод переработки пластмасс занимает промежуточное место между *прессованием* и *литьем под давлением*. Основное отличие Л. п. от литья под давлением заключается в том, что в этом методе переработки для изготовления отливки используется весь объем пластицированного материала. Благодаря этому Л. п. могут быть переработаны реактопласты, расплавы к-рых могут находиться в вязкотекучем состоянии лишь сравнительно короткое время. С помощью Л. п. можно изготавливать изделия со сложной арматурой, к-рую невозможно установить в литьевой форме.

Лит.: Загородный В. К., Механизация и автоматизация переработки пластических масс, 3 изд., М., 1970; Брадхилл Е. А., Миндлин С. С., Стрельцов К. Н., Переработка пластических масс в изделия, М.—Л., 1966; Гиберов З. Г., Механическое оборудование заводов пластических масс, М., 1967; Загородный В. К., Калинин Э. Л., Махаринский Е. Г., Оборудование предприятий по переработке пластмасс, Л., 1972.

В. К. Загородный.

ЛИТЬЕВЫЕ МАШИНЫ для полимерных материалов (injection moulding machines, Spritzgußmaschinen, presses d'injection) — машины, основной рабочей частью к-рых является инжекционный цилиндр, в к-ром перерабатываемый материал размягчается (пластицируется) и под действием червяка или поршня нагнетается в *литьевую форму*. Л. м. применяются для литья под давлением пластмасс и резиновых смесей. Принцип работы Л. м. описан в ст. *Литье под давлением*. Там же представлена схема червячной Л. м. Машина поршневого типа показана на рис. 1.

В зависимости от расположения инжекционного механизма (см. ниже) Л. м. делят на горизонтальные, вертикальные, угловые и комбинированные. В отдельную группу принято выделять роторные Л. м., машины для литья двух- и многоцветных изделий и нек-рые др. специфич. конструкции.

Машины для литья термопластов. Для переработки термопластов выпускают машины с объемом одной отливки от $0,5$ до $30\,000 \text{ см}^3$. Наибольшее распространение нашли горизонтальные Л. м. с объемом отливки $30—125 \text{ см}^3$ (таблица). Л. м., предназначенные для выпуска изделий самого различного объема (от $15—20$ до $1000—2000 \text{ см}^3$), обычно являются универсальными и пригодны для переработки различных термопластов в разнообразные изделия.

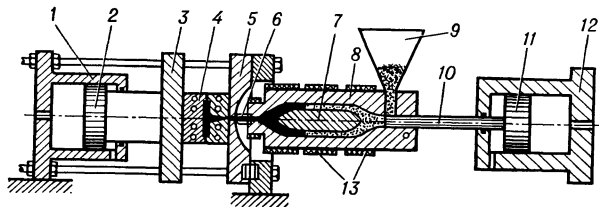


Рис. 1. Литьевая машина поршневого типа: 1 — гидравлический цилиндр; 2 — плунжер; 3 — подвижная плита; 4 — литьевая форма; 5 — неподвижная плита; 6 — сопло; 7 — торпеда; 8 — инжекционный цилиндр; 9 — бункер; 10 — поршень; 11 — плунжер; 12 — гидравлический цилиндр; 13 — электрообогрев.

Для производства изделий с вставными деталями и арматурой более удобны вертикальные и угловые Л. м. с вертикально расположенным механизмом смыкания формы. Угловые машины позволяют осуществлять инжекцию полимера как в плоскость разреза формы, так и в перпендикулярном направлении. Это значительно расширяет возможности выпуска изделий с арматурой и сложной конфигурации.

Основными узлами Л. м., от конструкции к-рых зависит выбор перерабатываемого материала и объема формуемого изделия, являются инжекционный механизм и механизм замыкания (размыкания) формы.

В поршневых Л. м. пластикация осуществляется в инжекционном цилиндре гл. обр. за счет тепла внешних нагревателей (см. рис. 1). Более совершенна конструкция червячного инжекционного механизма, в к-ром полимер нагревается также в результате деформации сдвига, возникающей при вращении червяка.

Для предотвращения обратного течения пластицированного полимера по винтовому каналу червяка во время выпресса на головке червяка устанавливаются обратный клапан или головку.

Применение червячной системы пластикации позволяет снизить мощность электрообогрева Л. м. и исключает местные перегревы и глубокую деструкцию полимера. Червячные Л. м., в отличие от поршневых, обычно не имеют торпед (см. рис. 1), т. к. равномерный прогрев материала достигается и без них. Замена поршневого инжекционного механизма червячным значительно повышает возможную мощность машины и улучшает качество изделий. Кроме того, более тщательная пластикация полимера по всему объему дает возможность уменьшить усилие выпресса и, соответственно, снизить усилие замыкания формы.

В мощных Л. м. требуется прогреть значительные количества полимера, чего практически нельзя добиться в поршневом инжекционном цилиндре. Поэтому часто поршневые Л. м. (иногда и червячные) снабжают дополнительным устройством (предпластикатором), обеспечивающим предварительный нагрев материала до темп-ры на $30—50^\circ \text{C}$ ниже темп-ры литья. Предпластикатор представляет собой горизонтальную или наклонную цилиндрич. камеру с обогреваемыми стенками. Из этой камеры полимер в пластицированном состоянии поршнем или червяком подается в инжекционный цилиндр.

Конструкция сопла Л. м. определяется свойством расплава перерабатываемого материала. Для большинства термопластов, напр. полиолефинов или полистирола, применяют сопло со скользящим клапаном (рис. 2,а). При упоре сферич. поверхности сопла 1 в литниковую втулку 5 формы сжимается пружина 7 и канал сопла соединяется с инжекционным цилиндром. После отвода сопла от формы скользящий клапан 2 под давлением расплава перемещается влево и перекрывает доступ материалу из инжекционного цилиндра в выходной канал сопла.

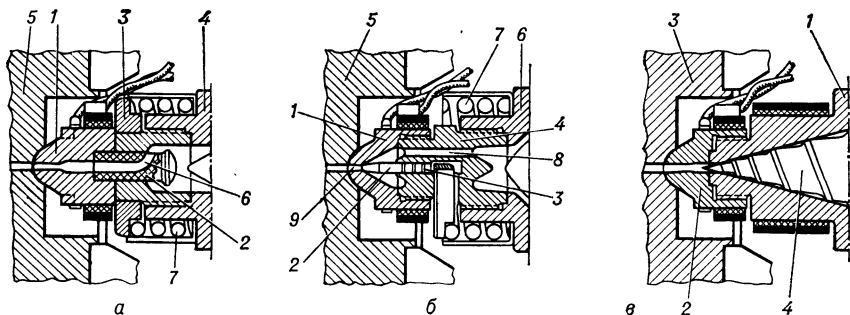


Рис. 2. Конструкции сопел литьевых машин: а) сопло со скользящим клапаном (1 — наконечник сопла; 2 — скользящий клапан; 3 — втулка; 4 — инжекционный цилиндр; 5 — литьевая форма; 6 — канал; 7 — пружина; 8) сопло с игольчатым клапаном (1 — наконечник сопла; 2 — запорная игла; 3 — выточки; 4 — втулка; 5 — литьевая форма; 6 — инжекционный цилиндр; 7 — пружина; 8 — канал; 9 — отверстие); в) открытое сопло с конич. головкой (1 — инжекционный цилиндр; 2 — наконечник сопла; 3 — литьевая форма; 4 — конич. головка червяка).

Некоторые полимеры, напр. полиамиды, обладают настолько низкой вязкостью расплава, что могут самопроизвольно вытекать из сопла со скользящим клапаном. Для литья таких полимеров применяется сопло с игольчатым клапаном (рис. 2, б), к-рый открывается только в том случае, когда давление расплава полимера в полости сопла достигает заданной величины. При этом пружина 7 сжимается, и запорная игла 2 отходит от канала.

Открытое сопло с конич. головкой (рис. 2, в) предназначено для формования изделий из полимеров с высокой вязкостью расплава, напр. поливинилхлорида. Сопло такой конструкции не имеет застойных зон и исключает термодеструкцию полимера.

Для замыкания (т. е. смыкания и запираания) и размыкания формы применяют в основном гидромеханич. рычажные или гидравлич. ступенчатые механизмы. В первом случае (рис. 3) перемещение плиты 5 с одной полуформой 6 осуществляется под действием гидравлич. цилиндра 8 и поршня, шток 7 к-рого соединен с осью рычагов 2, 3. Для регулировки длины рычагов в зависимости от толщины устанавливаемой формы предназначено винтовое устройство 4.

В том случае, если форма смыкается и запирается только под действием гидравлич. цилиндра 8 и передаточных рычагов 2, 3, очень трудно точно установить длину регулируемого рычага, к-рая обеспечила бы заданное усилие запираания формы. Поэтому коленно-рычажные механизмы во многих случаях применяются только для смыкания и размыкания формы.

Для запираания формы под заданным усилием обычно применяют гидравлич. цилиндр 1. Коленно-рычажные механизмы с гидравлич. или электромеханич. приводом устанавливают на машинах небольшой мощности. На мощных Л. м. применяют ступенчатые механизмы замыкания формы с использованием промежуточной плиты и раздельных гидравлич. цилиндров для смыкания, запираания и размыкания форм. Под действием гидравлич. цилиндров для смыкания и размыкания форм передаются относительно небольшие усилия, в то время как запираание формы требует значительных усилий, превышающих давление впрыска. Вместе с тем ступенчатый механизм обеспечивает ускоренное замыкание и размыкание формы за счет различных конструктивных решений.

Роторные машины, на к-рых первоначально изготовляли толстостенные изделия, применяют

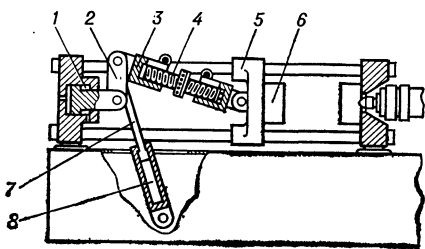


Рис. 3. Гидромеханический механизм замыкания формы литьевой машины: 1 — гидравлич. цилиндр; 2, 3 — рычаги; 4 — винтовое устройство; 5 — подвижная плита; 6 — полуформа; 7 — шток; 8 — гидравлический цилиндр.

теперь также для литья тонкостенных изделий массового производства, т. к. в этом случае наиболее полно используется высокая пластицирующая способность червячных инжекционных механизмов. Принцип работы роторной Л. м. (рис. 4) заключается в следующем. Загруженный в бункер 1 материал непрерывно пластицируется и нагнетается вращающимся червяком 2 в инжекционный цилиндр 4. Под давлением нагнетаемого материала поршень 5 перемещается вправо. На роторе 12 установлены шесть, восемь или десять матриц (полуформ) 13.

При размыкании (отведении полуформ друг от друга) и смыкании (подведении полуформ друг к другу) формодержатели 8 перемещаются плунжерами 7 гидравлич. цилиндров 11. Когда предварительно сомкну-

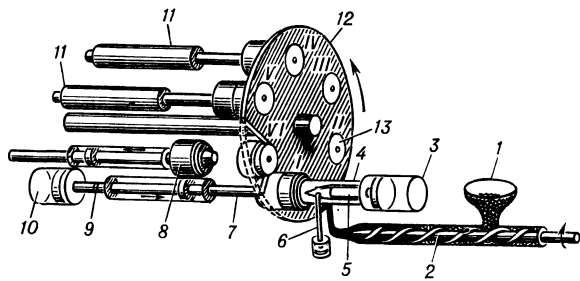


Рис. 4. Литьевая машина роторного типа: 1 — бункер; 2 — червяк; 3 — гидравлич. цилиндр; 4 — инжекционный цилиндр; 5 — поршень; 6 — кран; 7 — плунжер; 8 — формодержатель; 9 — плунжер; 10 — гидравлич. цилиндр; 11 — гидравлич. цилиндр; 12 — ротор; 13 — матрица; I — VI — позиции литьевой формы.

тая форма устанавливается в позицию I, она окончательно смыкается и запирается гидравлич. цилиндром 10 через плунжер 9 и формодержатель 8. Кран 6 открывает сопло инжекционного цилиндра, и под действием гидравлич. цилиндра 3 поршень 5 впрыскивает расплав в форму. После инжекции плунжер 9 отходит влево и форма перемещается в позицию II, удерживаясь в закрытом состоянии только усилием, создаваемым гидравлич. цилиндром 11. Изделия охлаждаются, когда форма находится в позициях II — V. На участке между позициями V и VI форма открывается и готовые изделия выталкиваются.

Более мощные роторные Л. м. оснащены горизонтальным ротором. Установленные на роторе формы иногда обслуживаются не одним, а двумя инжекционными механизмами, что позволяет изготавливать двухцветные изделия, а также изделия различной конфигурации и объема.

Для литья двухцветных изделий из термопластов, помимо роторных машин, применяют червячные и поршневые машины двух типов. На Л. м. первого типа (рис. 5, а) возможно частичное или значительное смешение материалов различного цвета, поскольку эти материалы одновременно или последовательно впрыскиваются в одну форму.

Четкое разделение материалов разной окраски обеспечивается на Л. м. второго типа (рис. 5, б). Вначале из инжекционного цилиндра 1 материал одного цвета впрыскивается в первую форму, при этом отливаются

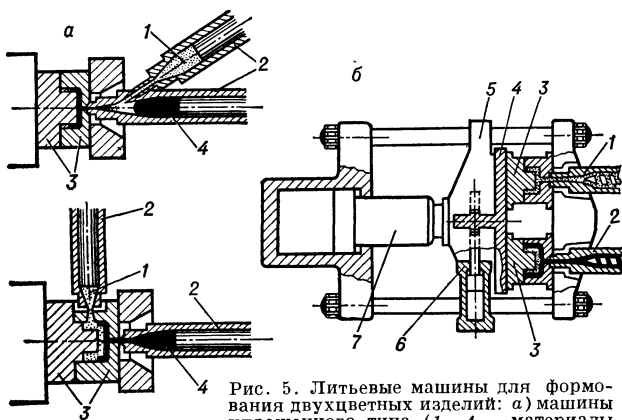


Рис. 5. Литьевые машины для формирования двухцветных изделий: а) машины упрощенного типа (1, 4 — материалы различных цветов; 2 — инжекционные цилиндры; 3 — литевая форма); б) машина усовершенствованного типа (1, 2 — инжекционные цилиндры; 3 — полуформы; 4 — поворотная плита; 5 — подвижная плита; 6 — поворотное гидромеханич. устройство; 7 — плунжер перемещения подвижной плиты).

часть изделия. После разъема первой формы эта часть изделия вместе с полуформой 3 переносится в другую (на рис. нижнюю) форму, где из инжекционного цилиндра 2 отливается недостающая часть изделия др. цвета. Плита 4 с установленными на ней полуформами 3 поворачивается гидромеханич. устройством 6, к-рое закреплено на подвижной плите 5. На Л. м. этого типа можно не только изготовлять двухцветные изделия, но и наносить ажурные рисунки и надписи на изделия из термопластов.

Для лабораторных и исследовательских работ очень удобны малогабаритные, обычно верстачные, Л. м. упрощенной конструкции с ручным или механизированным управлением. Такие Л. м. можно легко разбирать и очищать от перерабатываемого материала. Для отливки изделий на лабораторной Л. м. требуется очень мало материала, что важно при исследовании литьевых свойств новых материалов.

Машины для литья реактопластов и резиновых смесей. Для литья реактопластов применяют червячные машины — горизонтальные, угловые и роторные. Конструкции этих машин должны обеспечи-

вать точный контроль темп-ры инжекционного цилиндра, сопла и литьевой формы. Степень сжатия материала не должна превышать 0,8—1,0, т. к. при большем сжатии резко увеличивается тепловыделение, к-рое может вызвать преждевременное отверждение терморезактивного материала.

Вращение червяка осуществляется через гидропередачу, обеспечивающую бесступенчатое регулирование частоты вращения. Червяк имеет канал для охлаждения водой. Л. м. снабжена термостатом, обеспечивающим двухзонный обогрев инжекционного цилиндра горячей водой. Темп-ра обогрева обеих зон контролируется автоматически. Головка и сопло инжекционного цилиндра имеют электрич. обогрев. Полуформы также оснащены автономными системами электрич. обогрева и автоматич. контроля темп-ры (темп-ра формы обычно составляет 160—180 °С). Л. м. для переработки реактопластов обеспечивают формирование изделий объемом от 1—2 см³ до 2000 см³.

Базовые модели Л. м. для переработки реактопластов и резиновых смесей одинаковы. На машинах для литья резиновых смесей вместо бункера устанавливают бобину с намотанным жгутом из предварительно провальцованной или стрейнированной резиновой смеси. Поскольку пластицированные резиновые смеси обладают высокой вязкостью, Л. м. для их переработки отличаются повышенным инжекционным давлением [до 170—200 Мн/м² (1700—2000 кгс/см²)] и мощностью двигателя для вращения червяка. Кроме того, для повышения усилий сдвига применяют червяки с переменной глубиной винтового канала и переменным шагом нарезки. Отношение длины червяка к его диаметру у машин для переработки резиновых смесей обычно составляет не более (9—10) : 1. Поскольку резиновые смеси впрыскиваются в форму под повышенным давлением, Л. м. для их переработки должны быть оснащены более мощными механизмами замыкания форм. Кроме того, при литье резиновых смесей не требуется такая высокая точность контроля и регулирования темп-ры инжекционного цилиндра по зонам, как при литье реактопластов.

Перспективы производства литьевых машин. Л. м. относятся к наиболее распространенному типу оборудования для производства изделий из термопластов. Самые перспективные из них — универсальные Л. м., позволяющие формировать изделия методами инжекции, интрузии, инжекционного прессования и литья предварительно сжатым расплавом. Производство малогабаритных изделий из термопластов в многогнездных формах на универсальных Л. м. не всегда экономически выгодно. Для этих целей целесообразно использовать мелкие специализированные машины, обеспечивающие отливку изделий в одно- или малогнездных формах.

Основные технические характеристики литьевых машин

Характеристика	Объем отливки, см ³								
	16	32	63	125	250	500	1000	2000	4000
Диаметр червяка, мм	25	30	40	45	60	80	80	105	125
Частота вращения червяка, об/мин	20—100	20—100	20—100	20—90	25—100	25—90	20—95	20—54	20; 30; 44
Инжекционное давление, Мн/м ² (кгс/см ²)	120 (1200)	140 (1400)	140 (1400)	160 (1600)	160 (1600)	180 (1800)	180 (1800)	180 (1800)	180 (1800)
Расстояние между колоннами, см	20	25	32×19	40×32	50×40	63×50	80×63	100×80	120×100
Высота (толщина) форм, см	до 16	до 22	14—25	17—31	24—37	28—50	34—62	44—77	44—80
Усилие заприраия формы, кн (тс)	180 (18)	320 (32)	560 (56)	1000 (100)	1800 (180)	3200 (320)	6300 (630)	12500 (1250)	25000 (2500)
Мощность, квт	3	3	6	6	7	13,2	13,2	38,4	60
обогрева электродвигателей	4	4	10	18	24	40	40	57 и 30	57 и 30
Габаритные размеры, м	2×0,7×1,4	2,5×0,7×1,5	3,2×0,8×2,5	4,5×1×2	4,5×1×2	5,6×1,4×2	6,3×3,3×2	8,1×3,2×2,9	8,6×3,3×2,9
Масса машины, т	1,2	2	2,5	4,9	7	10,8	20	37	38

Расширяется применение роторных Л. м., обеспечивающих высокую производительность при отливке как толстостенных, так и тонкостенных изделий (в том числе многоцветных из различных материалов).

Для управления Л. м. перспективно применение электронно-механических манипуляторов, связанных с вычислительными машинами. Электронные устройства обеспечивают высокую точность воспроизведения технологических параметров, обладают малым временем срабатывания и почти неограниченным сроком службы. Успешны попытки запрограммировать работу Л. м. с помощью перфокарт или магнитной записи. Большой интерес представляют самонастраивающиеся машины, к-рые обеспечивают автоматическое регулирование процесса в зависимости от одного или нескольких заданных параметров (давление расплава, его температура, потребляемая электродвигателем червяка мощность и т. п.).

Первый патент на Л. м. для переработки термопластов был выдан в 1872 в Германии. Серийное производство Л. м. впервые налажено там же в 1922.

Лит.: Рябинин Д. Д., Лукач Ю. Е., Червячные машины для переработки пластических масс и резиновых смесей, М., 1965; Загородный В. К., Новое оборудование для переработки пластмасс, М., 1967; Загородный В. К., Калинин Э. Л., Марам Е. И., Литьевые машины для термопластов и реактопластов, М., 1968; Гурвич С. Г., Ильяшенко Г. А., Свириденко С. Х., Машины для переработки термопластических материалов, М., 1965; Загородный В. К., Механизация и автоматизация переработки пластических масс, 3 изд., М., 1970; Загородный В. К., Калинин Э. Л., Махаринский Е. Г., Оборудование предприятий по переработке пластмасс, Л., 1972.

В. К. Загородный.

ЛИТЬЕВЫЕ ФОРМЫ (injection moulds, Spritzgubformen, moules pour injection) — инструменты, которые устанавливаются на *литьевую машину* и в процессе литья обеспечивают получение изделий заданной формы и размеров.

Принципиальная схема формы. Л. ф. (рис. 1) состоит из двух полуформ: на неподвижной расположена матрица 5, на подвижной — пуансон 3. Поверхности 20 и 21 пуансона и матрицы, к-рые непосредственно соприкасаются с расплавом, наз. *оформляющими*. После замыкания формы между оформляющими поверхностями образуется оформляющая полость 6, или гнездо, где собственно и формируется изделие.

При замыкании Л. ф. пружины возвращают выталкиватели 4 и сбрасыватель 14 в левое крайнее положение, а колонки 18 входят во втулки 19. После этого сопло 22 цилиндра литьевой машины прижимается к сферической части 11 литниковой втулки 9, и расплав полимера

поступает через литниковые каналы в оформляющие полости. Охлаждающая жидкость, циркулирующая в каналах 15, вызывает затвердевание расплава, принявшего форму изделия. При размыкании Л. ф. изделия и затвердевший в литниковых каналах материал (литники) остаются на пуансоне. При дальнейшем перемещении подвижной полуформы шток 2 упирается в упор 1 машины и останавливает выталкиватели и сбрасыватель, что вызывает сталкивание изделий 24 и литников 25 в приемную тару. Отделение изделий от литников производится в данном случае вне формы.

Если изделие невозможно извлечь из формы из-за наличия в нем выступов или резьбы на наружной поверхности, матрицы делают разъемными. Один из вариантов Л. ф. с разъемной матрицей представлен на рис. 2. Полуа матрицы 3 и 6, установленные на опорной плите 2, при размыкании Л. ф. перемещаются по поводкам 8 до упоров 1. При этом полуа матрицы стаскивают изделие 5 со стержня 7, к-рое падает в приемную тару через пространство, образовавшееся между пло-

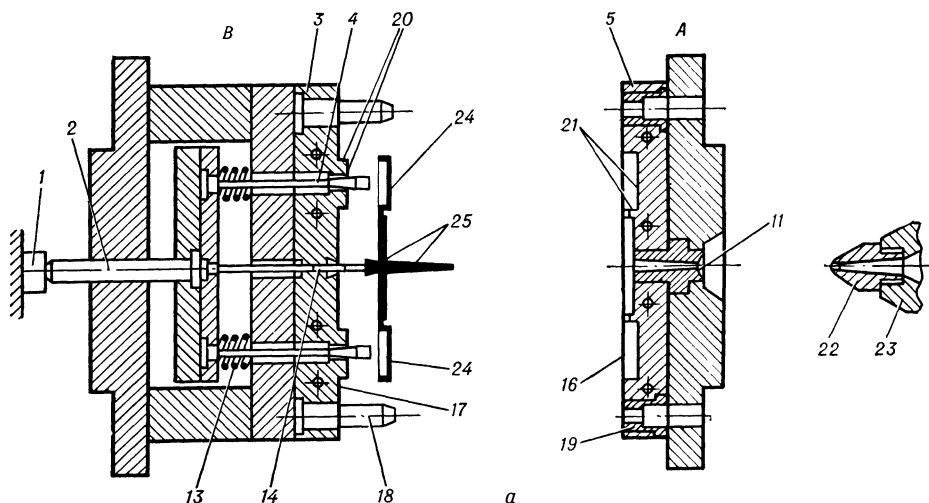


Рис. 1. Принципиальная схема многогнездовой литьевой формы в разомкнутом (а) и замкнутом (б) виде: А — неподвижная полуформа, В — подвижная полуформа, 1 — упор литьевой машины, 2 — шток, 3 — пуансон, 4 — выталкиватель, 5 — матрица, 6 — оформляющая полость, 7 — поднутренное отверстие, 8 — разводящий литниковый канал, 9 — центральная литниковая втулка, 10 — центральный литниковый канал, 11 — сферич. часть литниковой втулки, 12 — впускной литниковый канал, 13 — пружина для возврата выталкивателей, 14 — сбрасыватель, 15 — каналы охлаждения, 16 — плоскость для замыкания матрицы, 17 — плоскость замыкания пуансона, 18 — направляющая колонка, 19 — направляющая втулка, 20 — оформляющая поверхность пуансона, 21 — оформляющая поверхность матрицы, 22 — сопло литьевой машины, 23 — инъекционный цилиндр, 24 — изделие, 25 — литники.

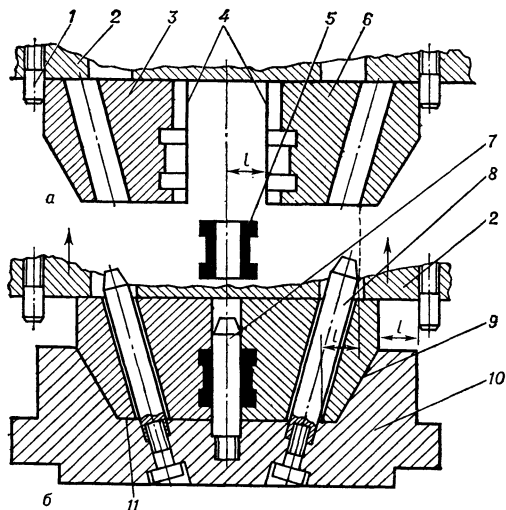


Рис. 2. Литьевая форма с разъемной матрицей в разомкнутом (а) и замкнутом (б) виде (стрелками указано направление перемещения полуматриц при размыкании формы; литниковые каналы на схеме не показаны): 1 — упор, 2 — опорная плита, 3 — левая полуматрица, 4 — плоскость замыкания полуматриц, 5 — изделие, 6 — правая полуматрица, 7 — оформляющий стержень, 8 — наклонный поводок, 9 — центрирующие и запирающие концы. поверхности, 10 — передний фланец, 11 — плоскость разъема, l — величина перемещения каждой полуматрицы.

скостями 4. При замыкании Л. ф. поводки входят в наклонные отверстия полуматриц и сближают их на величину $2l$, а концы поверхности 9 окончательно центрируют и замыкают полуматрицы.

В Л. ф. отрыв литников, перемещение полуматриц, свертывание резьбовых изделий и др. могут производиться автоматически.

Основные расчеты формы. Расчету оптимальной гнездности Л. ф. предшествует предварительный выбор типа литевой машины в зависимости от геометрии и материала изделия и потребности в изделиях. Для выбранной машины по 3 различным ур-ниям определяется значение числа гнезд формы n . При этом исходят из объема номинального впрыска машины (ур-ние 1), необходимости предотвращения замыкания формы в процессе литья (ур-ние 2) и соответствия длительности охлаждения отливки тому времени, к-рое необходимо для пластикации объема материала, идущего на изготовление одного изделия (3):

$$n = \frac{V_n}{V_{\text{изд}} k} - \frac{V_{\text{л.с.}}}{V_{\text{изд}}} \quad (1)$$

где V_n — объем номинального впрыска машины за 1 цикл, м^3 (по данным паспорта машины); $V_{\text{изд}}$ — объем изделия, м^3 ; $V_{\text{л.с.}}$ — выбранный приблизительно общий объем литниковой системы, м^3 ; k — коэфф., учитывающий сжимаемость материала и его утечку по поршню или червяку; принимается равным 1,25—1,30.

$$n = \frac{P_{\text{зам}}}{S_{\text{изд}} p_{\text{ср}}} - \frac{S_{\text{л.с.}}}{S_{\text{изд}}} \quad (2)$$

где $P_{\text{зам}}$ — усилие замыкания литевой машины, Мн (кгс); $S_{\text{изд}}$ — площадь проекции изделия на плоскость замыкания плит машины, м^2 (см^2); $S_{\text{л.с.}}$ — выбранная приблизительно площадь литниковой системы, м^2 (см^2); $p_{\text{ср}}$ — среднее давление в Л. ф., $\text{Мн}/\text{м}^2$ ($\text{кгс}/\text{см}^2$); для литья вязких материалов на поршневых машинах $p_{\text{ср}}$ принимается равным 60—70 $\text{Мн}/\text{м}^2$ (600—700 $\text{кгс}/\text{см}^2$), для низковязких материалов на червячных машинах — 30—40 $\text{Мн}/\text{м}^2$ (300—400 $\text{кгс}/\text{см}^2$), в многоразовых Л. ф. с незатвердеваемыми литниками

$p_{\text{ср}}$ может достигать 20—25 $\text{Мн}/\text{м}^2$ (200—250 $\text{кгс}/\text{см}^2$).

$$n = \frac{0,8 \tau_T}{\tau_{\text{пл}}} \quad (3)$$

где τ_T — время, необходимое для охлаждения изделия до темп-ры, при к-рой его можно извлечь из Л. ф., ч; $\tau_{\text{пл}}$ — время, необходимое для пластикации объема материала, идущего на изготовление одного изделия, ч. Значения τ_T и $\tau_{\text{пл}}$ определяются из соотношений

$$\tau_T = -0,4 \frac{\delta^2}{a} \ln \left[0,785 \frac{t_T - t_{\text{ф}}}{t_M - t_{\text{ф}}} \right]; \quad \tau_{\text{пл}} = \frac{V_{\text{изд}}}{Q k_1}$$

где $V_{\text{изд}}$ — объем изделия, м^3 ; δ — половина толщины изделия, м ; a — коэфф. температуропроводности материала, $\text{м}^2/\text{ч}$; t_T — темп-ра в центре сечения изделия, при к-рой его можно извлечь из Л. ф., $^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{ф}}$ — темп-ра Л. ф., $^{\circ}\text{C}$; t_M — темп-ра впрыскиваемого материала, $^{\circ}\text{C}$; Q — пластикационная производительность литевой машины для полистирола, $\text{кг}/\text{ч}$; k_1 — коэффициент, учитывающий вязкость материала; для полистирола принимается равным 0,8, для более вязких материалов — 0,7, для менее вязких — 0,9; γ — плотность материала, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Если значения n , определенные по ур-ниям (1)—(3), отличаются не более чем на 1—2, машина выбрана правильно. При этом гнездность Л. ф. должна соответствовать минимальному из 3 вычисленных значений.

Во избежание смятия соприкасающихся поверхностей пуансона и матрицы при замыкании Л. ф. удельные нормальные напряжения $p_{\text{см}}$, действующие на эти поверхности, не должны превышать 80—100 $\text{Мн}/\text{м}^2$ (800—1000 $\text{кгс}/\text{см}^2$). Поэтому после определения гнездности проводится проверочный расчет Л. ф. по этому показателю:

$$p_{\text{см}} = \frac{p_{\text{зам}}}{F - S_{\text{отл}}}$$

где F — площадь замыкания Л. ф., м^2 (см^2); $S_{\text{отл}}$ — площадь отливки, м^2 (см^2).

Основные функциональные группы деталей формы. Литниковые системы предназначены для подвода и распределения расплава по гнездам. Существуют 2 принципиально различных типа таких систем: в одних материал, находящийся в литниковых каналах, затвердевает при охлаждении изделия в оформляющей полости (см., напр., рис. 1), в других остается в расплавленном состоянии. Недостатком системы затвердеваемых литников является значительное повышение в процессе литья вязкости расплава в каналах, в результате чего невозможно получить достаточно уплотненную отливку. Избежать этого можно повышением темп-ры впрыскиваемого материала и давления литья, что, однако, отрицательно сказывается на свойствах материала. Кроме того, отливки, полученные в системе с затвердеваемыми литниками, требуют механич. обработки для отделения литников от изделий, а иногда зачистки или даже полпровки.

Этих недостатков в значительной мере лишена система незатвердеваемых литников (рис. 3). В этой системе все литниковые каналы, кроме впускных, размещены в специальном распределителе 7, где параллельно разводящему каналу с двух сторон находятся нагревательные элементы, к-рые с помощью терморегуляторов поддерживают постоянную темп-ру расплава в каналах 6. Обогреваемый расплав подается в оформляющую полость через сопло 3. Для вязких расплавов применяют открытые, а для маловязких — самозапирающиеся сопла. Для улучшения условий теплопередачи от обогревателей к материалу сопла формы изготавливают из бериллиевой бронзы. Вокруг сопел предусматривают зазор 4 толщиной 2—3 мм , куда затекают расплав, к-рый служит теплоизолирующим слоем, предотвращающим нагревание дна матрицы 1 и матрицы 14 (последние в процессе литья должны

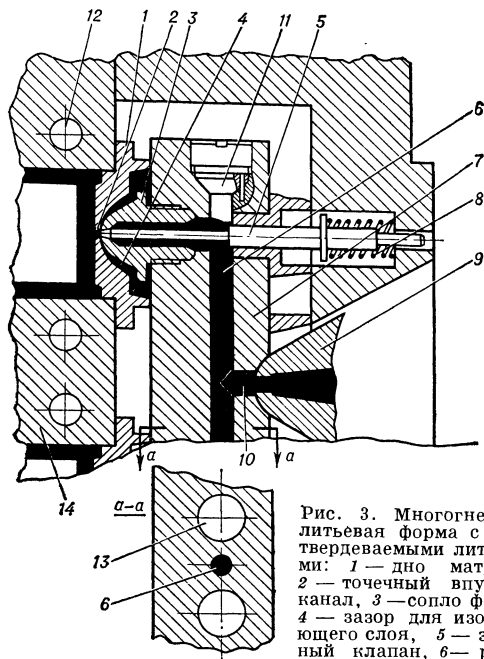


Рис. 3. Многогнездная литевая форма с незатвердеваемыми литниками: 1 — дно матрицы, 2 — точечный впускной канал, 3 — сопло формы, 4 — зазор для изолирующего слоя, 5 — запорный клапан, 6 — разводящий литниковый канал, 7 — распределитель, 8 — пружина клапана, 9 — сопло литевой машины, 10 — центральный литниковый канал, 11 — сферич. заглушка, 12 — каналы охлаждения, 13 — отверстия для нагревательных элементов, 14 — матрица.

охлаждаться). Особенно эффективно применение системы с незатвердеваемыми литниками в многогнездных формах, с помощью к-рых можно изготовить более 100 изделий за 1 цикл.

Длина пути течения расплава по каналам в системе с затвердеваемыми литниками должна быть минимальной, а сами каналы не должны иметь поворотов, острых углов и тупиков. Оптимальная форма сечения таких каналов — округлость, для системы с незатвердеваемыми литниками — прямоугольник. Площадь сечения впускных каналов и их расположение должны быть такими, чтобы Л. ф. заполнилась одновременно по всему фронту течения. Но чрезмерное увеличение площади сечений обуславливает повышенное давление в Л. ф., рост напряжений в изделии в зоне впуска и увеличение времени выдержки изделия в Л. ф.

Если Л. ф. имеет только один впускной канал, как, напр., на рис. 1, на ней можно отлить изделие сравнительно небольшой площади (до $\sim 1200 \text{ см}^2$). Для литья более крупных изделий используют многовпускные Л. ф., один из вариантов к-рых представлен на рис. 4. Места впуска расплава в оформляющую полость выбирают с таким расчетом, чтобы обеспечить параллельность течения отдельных потоков.

При литье изделий с отверстиями или с неравномерной толщиной стенок, а также литье во многовпускных Л. ф., расплав полимера в форме разбивается на отдельные потоки, в местах «встречи» к-рых происходит образование стыков — наиболее слабых участков в изделии. Этого можно избежать при использовании системы с незатвердеваемыми литниками.

Удовлетворительная методика расчета размеров литниковой системы отсутствует. Практические данные приведены в литературе.

Газоотводящие каналы в Л. ф. необходимы для отвода воздуха и газов из оформляющей полости по мере заполнения ее расплавом. Они выполняются в виде щелей прямоугольного сечения и располагаются на плоскости разреза Л. ф., напротив

впускных литниковых каналов, т. к. в этих местах наблюдается максимальное скопление газов. Чтобы предотвратить выдавливание расплава через газоотводящие каналы, толщина щели не должна превышать 0,02—0,06 мм.

Оформляющие поверхности имеют негативное изображение поверхности формируемого изделия. Класс чистоты этих поверхностей должен соответствовать $\nabla 9 - \nabla 12$, что позволяет обеспечить хороший внешний вид изделия и снизить трение в момент его извлечения из Л. ф. Оформляющие детали Л. ф. изготавливают из углеродистых или цементуемых сталей, к-рые подвергают термообработке с целью повышения твердости по Роквеллу до 48—52 для углеродистых сталей и до 52—56 для цементуемых. Такая твердость обуславливает способность оформляющих деталей хорошо полироваться и незначительно прогибаться при удотнении отливки. Прогиб не должен превышать 0,02—0,03 мм, т. к. в противном случае расплав вытечет через образовавшийся зазор и получится изделие с заусенцем и неравномерной толщиной стенок. Полированные оформляющие поверхности для повышения их твердости, износостойкости и химич. стойкости, уменьшения адгезии к от-

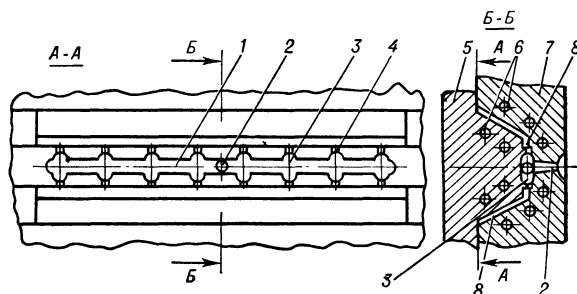


Рис. 4. Оформляющие детали многовпускной двухгнездной литевой формы с затвердеваемыми литниками: 1 — разводящий канал, 2 — центральный литниковый канал, 3 — подводящие литниковые каналы, 4 — впускные литниковые каналы, 5 — пуансон, 6 — каналы охлаждения, 7 — матрица, 8 — оформляющая полость.

литым изделиям хромируют или никелируют с последующей термообработкой (толщина покрытия 6—9 мкм). После этого поверхности вторично полируют до чистоты, соответствующей $\nabla 10 - \nabla 12$ классу.

Размеры оформляющих поверхностей рассчитываются с учетом усадки изделия при охлаждении и износостойкости формы по ф-ле:

$$l_{\phi} = \left[l_{\text{ср}} \left(1 + \frac{x}{100} \right) \mp \Delta_{\text{изн}} \right] \pm \Delta_{\text{изг}}$$

где l_{ϕ} — размер оформляющей поверхности, мм; $l_{\text{ср}}$ — номинальный размер изделия при симметричном расположении поля допуска, мм; $\Delta_{\text{изн}}$ — заданный износ оформляющей поверхности за время эксплуатации, мм, обычно принимается равным 0,02—0,1 мм; $\Delta_{\text{изг}}$ — допуск на изготовление элемента оформляющей поверхности с размером l_{ϕ} , обычно принимается по 2—3 классу точности; x — предполагаемая усадка элемента изделия, %.

Строгое соответствие во взаимном расположении оформляющих поверхностей пуансона и матрицы достигается с помощью центрирующих элементов — направляющих колонок и втулок (см., напр., рис. 1). При расположении впускных каналов на боковой грани изделия или при литье изделий, имеющих разную толщину стенок, возникают значительные боковые усилия, к-рые вызывают изгиб колонок и смещение осей пуансона и матрицы, что в свою очередь приводит к изменению заданной толщины стенок. Этим недостаткам лишена конструкция центри-

рующих элементов (рис. 5), представляющая собой массивные конич. выступы 1 и уступы 4, к-рые предотвращают смещение оформляющих деталей 2 и 3. Такая конструкция более долговечна, т. к. поверхности 1 и 4 соприкасаются лишь в момент замыкания формы и разъединяются без трения скольжения.

Для отвода тепла от расплава полимера в оформляющих деталях или в прилегающих к ним деталях размещают каналы охлаждения, в к-рых циркулирует охлаждающая жидкость. Оптимальная конструкция этих каналов должна обусловить одновременное окончание охлаждения изделия по всему контуру до одинаковой темп-ры, что обеспечивает минимальное коробление отлитых изделий. От интенсивности охлаждения изделия в Л. ф. зависит степень усадки материала, уровень остаточных напряжений, чистота поверхности изделия и производительность процесса. Интенсивность охлаждения изделия зависит от площади поверхности охлаждающих каналов, темп-ры и скорости течения жидкости, ее теплофизич. характеристик, материала изделия и формы.

Поскольку каналы охлаждения располагаются обычно внутри охлаждаемых деталей и выполняются сверлением, они имеют цилиндрич. форму и прямолинейны. Такие каналы не могут обеспечить оптимальных условий теплопередачи (при равной с прямоугольными каналами площади сечения они имеют меньшую поверхность охлаждения). Кроме того, прямолинейные каналы нельзя расположить достаточно близко ко всем точкам криволинейного контура изделия. Более прогрессивная система охлаждения с каналами прямоугольного сечения представлена на рис. 6. Т. к. такие каналы изготовляют точением или фрезерованием, их располагают на открытых поверхностях матрицы 2 или прилегающей к ней детали 8, а также на специальных вставных деталях 5 и 13. Последние изготавливают из специальных сплавов, обладающих высокой тепло- и температуропроводностью, напр. из бериллиевой бронзы.

Темп-ра охлаждающей жидкости при литье полиолефинов составляет для изделий с толщиной стенки до 3 мм 15—20 °С, для изделий с толщиной стенки 8—10 мм 4—8 °С. При литье поликарбоната, полиформальдегида, полиэтилентерефталата и др. полимеров с высокой вязкостью расплава темп-ра жидкости составляет для изделий с толщиной стенки 8—12 мм

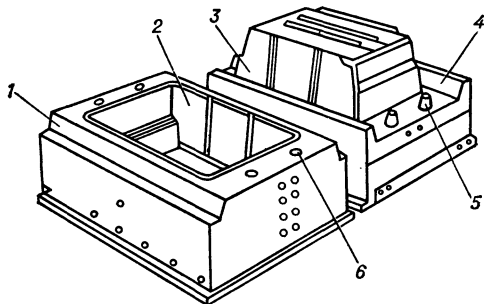


Рис. 5. Литевая форма с массивной центрирующей системой: 1 — конич. выступы на матрице, 2 — матрица, 3 — пуансон, 4 — конич. уступы на пуансоне, 5 — конич. колонки, предохраняющие от продольного перемещения, 6 — конич. отверстия для колонок.

70—80 °С, а для изделий с толщиной стенки 2—3 мм 120 °С. В последнем случае вместо воды применяют минеральные масла, глицерин или кремнийорганич. жидкости.

Выталкивающая система Л. ф. предназначена для извлечения изделий из матриц, сталкивания их с пуансонов и сбрасывания через люк машины

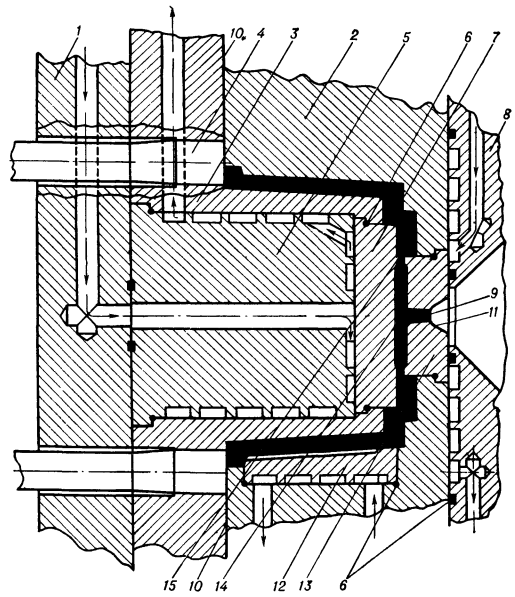


Рис. 6. Литевая форма с вставными деталями охлаждения (стрелками показано направление течения охлаждающей жидкости): 1 — опорная плита, 2 — матрица, 3 — пуансон, 4 — выталкиватель, 5 — вставная деталь со спиральными каналами охлаждения на торцевой и наружной поверхности, 6 — резиновые уплотнения, 7 — вставная деталь из бериллиевой бронзы, 8 — передний фланец со спиральными каналами прямоугольного сечения, 9 — центральный литник, 10 — плоскость разреза, 11 — сферич. часть литниковой втулки, 12 — вставная деталь матрицы с охлаждающими каналами прямоугольного сечения, 13 — вставная деталь в матрицу, оформляющая центральное отверстие в изделии и являющаяся одновременно центральной литниковой втулкой, 14 — дисковый подводный литник, 15 — кольцевой литник.

в тару. Детали выталкивающей системы располагают с таким расчетом, чтобы они минимально изгибали и не повреждали изделие, а также не оставляли следов на его лицевой стороне. Рабочее движение деталей этой системы производится за счет перемещения подвижной части литьевой машины, пружин, рычагов, винтовых и зубчатых соединений, пневматич., гидравлич. и электр. устройств. Выталкивание производится цилиндрическими, фасонными, щелевыми и др. выталкивателями, сталкивающей плитой, закрытыми полуматрицами, давлением сжатого воздуха и др. В особых случаях, напр. при необходимости получить изделие с арматурой, для возврата деталей выталкивающей системы применяют специальные устройства.

Наряду с автоматизированными Л. ф., где системы и узлы перемещаются автоматически, в тех случаях, когда автоматизация экономически не оправдана или вызывает значительные усложнения при изготовлении, применяются Л. ф. для полуавтоматич. и ручного режимов работы. Для этого в Л. ф. предусматриваются комплекты съемных кассет, знаков, резьбооформляющих деталей и др. Они удаляются из Л. ф. вместе с изделиями вручную и после охлаждения отделяются от изделия вне формы. Несмотря на применение ручных приемов, процесс с такими Л. ф. достаточно производительен, т. к. время, необходимое для охлаждения изделия вне формы и удаления съемных элементов, исключается из общей продолжительности цикла. При необходимости операции извлечения съемных знаков из изделий м. б. механизированы.

Лит.: Завгородний В. К., Калинин Э. Л., Марам Е. И., Литьевые машины для термопластов и реактопластов, М., 1968; Видгоф Н. Б., Точное литье термопластов, Л., 1961; Брагинский В. А., Усадка и точность деталей из пластмасс, ч. 1—2, Л., 1963. Н. Б. Видгоф.

МАКАНЫЕ ИЗДЕЛИЯ—см. *Латексные изделия*.

МАКРОИОНЫ (macroiones, Makroionen, macroions)—*макромолекулы*, содержащие ионные функциональные группы. При этом к М. не относят обычно пониженные макромолекулы *полиэлектролитов*, т. наз. **п о л и о н ы**.

М. являются, напр., растущие цепи в процессах *ионной полимеризации*, к-рые несут на одном или обоих концах катионные или анионные активные центры (в частности, карбокатионы или карбанионы). Для генерирования М. в полимеризационную систему вводят различные иницирующие агенты полярного характера, подвергают систему воздействию ионизирующего излучения или электрич. тока (см. *Анионная полимеризация*, *Катионная полимеризация*, *Катализаторы полимеризации*). Растущие М., как правило, активно реагируют с различными примесями (водой, кислородом и другими), поэтому при работе с ними необходимо тщательно очищать реагенты и аппарат.

В среде органич. растворителей активные центры ионной полимеризации, как правило, существуют не в виде свободных ионов, а связаны с соответствующими ионами противоположного знака (противоионами), образуя с ними ионные пары или поляризованные ковалентные молекулы. Положение равновесия между неионизованными формами, ионными парами и свободными ионами в значительной степени определяется свойствами растворителя. Напр., константа диссоциации активных центров полистириллития на свободные ионы в бензоле с 10% тетрагидрофурана составляет ок. 10^{-17} моль/л, в тетрагидрофуране — 10^{-7} моль/л, а в сильно полярном гексаметилфосфортриамиде (диэлектрич. проницаемость 30) степень диссоциации приближается к 1.

Для большинства полимерных карбокатионов и карбанионов в той или иной степени характерны различные спонтанные реакции, приводящие к их полной дезактивации (рекомбинация с противоионом, отщепление протона или гидрид-иона и др.) или превращение в менее активные формы (изомеризация). Скорость этих реакций и, следовательно, время жизни соответствующих М. меняются в очень широких пределах в зависимости от природы ионной группы, противоиона, растворителя и др. факторов. Обычно время жизни карбанионов выше, чем аналогичных карбокатионов. В нек-рых случаях время жизни растущих М. (в отсутствие воды, воздуха и др. активных примесей) может быть теоретически неограниченным и достигать суток и месяцев; такие М. обладают рядом специфич. свойств (см. *Живущие полимеры*).

Помимо М. с концевыми ионными группами, существуют и такие, в к-рых ионогенные группы входят в состав внутренних мономерных звеньев. Такие М. получают, напр., металлируанием полимеров; их применяют как промежуточные продукты для синтеза *привитых сополимеров*, введения в полимер различных функциональных групп и др.

Лит.: Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л., *Физика и химия макромолекул*, М.—Л., 1965; Шварц М., *Анионная полимеризация*, пер. с англ., М., 1971.

А. А. Арест-Якубович.

МАКРОМОЛЕКУЛА (macromolecule, Makromolekül, macromolécule).

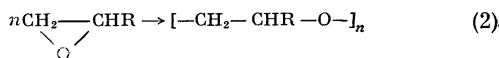
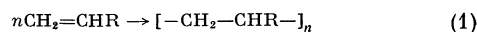
С о д е р ж а н и е:

Основные понятия, общие характеристики	100
Мономерное и повторяющееся звенья	100
Линейные, разветвленные и сшитые макромолекулы	101
Способы изображения стереохимич. структуры макромолекулы. Характер соединения звеньев и стереорегулярность.	101
Первичная структура и конфигурация	102
Молекулярная масса, степень полимеризации, полидисперсность.	103
Размеры и форма. Конформация	103
Классификация макромолекул по химическим признакам и химические свойства.	104
Конфигурация.	106
Конформация.	110
Статистическая физика изолированных линейных и лестничных макромолекул. Жесткость.	113
Взаимодействие макромолекул с растворителем. Объемные эффекты.	115
Методы определения размеров и формы макромолекул. Гидродинамические характеристики.	116
Вторичные макромолекулярные структуры	119
Основные определения. Уровни макромолекулярной организации.	119
Линейно-упорядоченные структуры	120
Глобулярные и промежуточные структуры. Молекулярные мицеллы	121
Пространственно-сетчатые структуры	122
Явления микросегрегации.	124
Термодинамика и статистическая механика структурных переходов в макромолекулах.	124
Термодинамика малых систем и переход клубок — глобула.	124
Переходы типа спираль — клубок	127
Влияние внешней силы на переходы в макромолекулах.	129
Преобразование химической энергии в механическую	131
Макромолекулы и информация. Молекулярная кибернетика	132

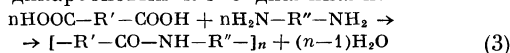
Основные понятия, общие характеристики

В буквальном переводе «макромолекула» означает «гигантская молекула». Однако в современной физич. химии полимеров не всякая совокупность достаточно большого числа атомов именуется макромолекулой. М.— это молекула полимера; в таком определении уже содержится требование об особом способе объединения простейших элементов структуры в М. Этот способ состоит в повторении одной и той же структурной единицы или чередовании в достаточной мере различающихся структурных единиц. Простейшей наглядной моделью линейной М. является ожерелье из одинаковых (гомополимер) или различных (сополимер) бусин. Эти бусины изображают простейшие элементы структуры, именуемые **мономерными** или **повторяющимися звеньями**.

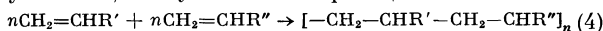
Мономерное и повторяющееся звенья. Хотя обычно между этими понятиями не проводится различия, в действительности они не эквивалентны, и второе является более точным и общим. В самом деле, мономерное и повторяющееся звенья совпадают только для М., полученных полимеризацией ненасыщенного или циклич. мономера, напр.:



Если же при получении М. в ходе реакции выделяется низкомолекулярное соединение, повторяющееся звено цепи будет отличаться от исходных компонентов, напр. в случае М., синтезированных поликонденсацией дикарбоновых к-т с диаминами:



В сополимере с правильным чередованием звеньев двух типов, полученном по реакции



элементарные ф-лы мономеров и мономерных звеньев хотя и совпадают, повторяющимся звеном цепи является совокупность $\text{CH}_2-\text{CHR}'-\text{CH}_2-\text{CHR}''$.

В редких случаях повторяющимся звеном является атом, напр. в полимерной сере S_n .

Линейные, разветвленные и шпигиые макромолекулы.

При определенных условиях даже простейшая реакция (1) может приводить к образованию не линейных, а разветвленных М. При этом ветви могут иметь длину того же порядка, что и основная цепь (длинноцепные ветвления), или состоять лишь из нескольких повторяющихся звеньев (короткоцепные ветвления). Разветвленные М. являются промежуточной формой между линейными и шпигиыми М. (см. также *Высокомолекулярные соединения*). Примером линейных М. могут служить М. *каучука натурального*, *регулярного полиэтилена*, *полиамидов* и *полиэфиров сложных*, полученных поликонденсацией бифункциональных мономеров, *целлюлозы*, *нек-рых белков*, *нуклеиновых кислот* и др. Примерами синтетических разветвленных М. являются полиэтилен, полученный при высоком давлении, *привитые сополимеры*, *полимеры*, синтезированные поликонденсацией с участием три- или тетрафункциональных мономеров, *природные М.* — *амилопектин* (разветвленный компонент *крахмала*), *гликоген* и др.

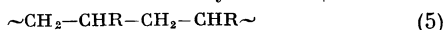
Шпигиые М. получают при образовании поперечных связей между М. в процессах полимеризации или поликонденсации, под действием химич. агентов (*вулканизация*, *отверждение*) или ионизирующих излучений на заранее синтезированные линейные или разветвленные полимеры. По мере развития процессов сшивания в подобные агрегаты вовлекается все большее число цепей, и на определенном этапе исчезает грань между М. и макроскопич. телом.

Способы изображения стереохимич. структуры макромолекулы. Характер соединения звеньев и стереорегулярность. Простые структурные ф-лы типа изображенных в ур-ниях (1—4) часто недостаточны для описания М., что связано со след. обстоятельствами:

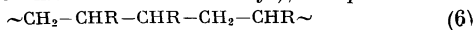
1. Эти ф-лы не учитывают отличие концевых групп от всех остальных звеньев. Концевые звенья могут содержать двойные связи или радикалы, являющиеся, напр., «остатком» инициатора полимеризации. Если число n мономерных или повторяющихся звеньев достаточно велико (превосходит 100), указанным отличием часто можно пренебрегать. Однако при малых n (в случае т. наз. *олигомеров*) влияние концевых групп на все свойства М. может быть очень велико.

2. Ф-лы (1—4) подразумевают чередование звеньев, но ничего не говорят о способе чередования.

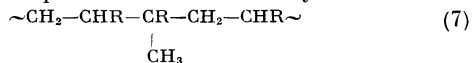
Вместо ф-лы типа (1) целесообразно бывает изобразить только наиболее «типичный» участок цепи:



Это часть М. винилового полимера, причем все повторяющиеся звенья в этой цепи соединены друг с другом одинаково, в данном случае по типу «голова к хвосту». В зависимости от условий полимеризации могут возникать различные типы нарушений такого расположения. Одним из них является инверсия присоединения («голова к голове» или «хвост к хвосту»), напр.:

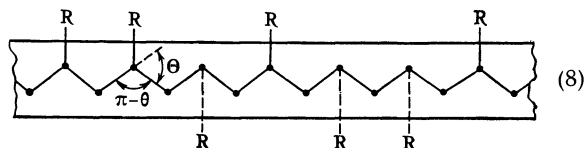


Другой тип нарушений возникает, если лишь один углеродный атом винилового мономера входит в основную цепь, а второй оказывается сбоку:



Характер расположения звеньев — очень важная структурная характеристика М. Как правило, он предопределяет способность М. к кристаллизации в макроскопич. объеме полимера. Однако отсутствие нарушений в расположении звеньев — лишь необходимое, но не достаточное условие для кристаллизации. Даже простейшие мономеры — виниловые соединения $\text{CH}_2=\text{CHR}$ можно собрать в М. двумя способами, различающимися ориентацией R по отношению к плоскости, в к-рой лежат C—C-связи цепи главных валентностей (т. наз. *хребет цепи*). Иными словами, атом углерода в М., при к-ром расположен радикал R, является асимметрическим, и звено встраивается в цепь в *d*- или *l*-положениях, т. е. в правой или левой конфигурации.

Так обр., для более углубленного представления о структуре М. вместо «плоской» ф-лы участка М. типа (5) или (6), позволяющей судить только о регулярности присоединения повторяющихся звеньев, полезно использовать более сложную пространственную ф-лу, по меньшей мере учитывающую ориентацию радикалов R относительно хребта цепи, когда он образует вытянутый плоский зигзаг:



Здесь $(\pi - \theta)$ — валентный угол 109° ; для простоты скелетные атомы C изображены точками, а атомы водорода не показаны; зигзаг в ф-ле (8) соответствует максимально возможному растяжению цепи без деформации связей или валентных углов.

М. наз. *стереорегулярной*, если характеризуется периодич. порядком в ориентациях радикала R. Если все они ориентированы по одну сторону плоскости зигзага (только *d* или только *l*), М. наз. *изотактической*, а если имеет место правильное чередование *d*- и *l*-ориентаций — *синдиотактической*. Стереорегулярность — необходимое условие для того, чтобы М. могли кристаллизоваться. Если, однако, ван-дерваальсов радиус радикала R сопоставим с радиусом атома водорода, то они оказываются взаимозаменяемыми в кристаллич. решетке, и отсутствие стереорегулярности перестает быть препятствием для кристаллизации. Примером является поливиниловый спирт.

Первичная структура и конфигурация. Как уже отмечалось, ф-ла (8) дает исчерпывающее представление о порядке и способе чередования повторяющихся звеньев. Порядок и способ чередования звеньев наз. *первичной структурой* М. Часто первичная структура бывает такова, что лишь отдельные участки цепи стереорегулярны. Характеристикой такой неполной стереорегулярности служит *степень стереорегулярности*, определяемая как отношение числа звеньев, входящих в стереорегулярные участки цепи, к общему числу звеньев. Наряду со степенью стереорегулярности широко используется понятие *тактичности*, к-рое включает в себя степень стереорегулярности, ее характер (изо-, синдио- или др. типы, к-рые будут рассмотрены ниже в разделе «Конфигурация») и характер чередования стереорегулярных участков.

Ф-ла (8) еще не является полным изображением пространственного строения цепной М. Для исчерпываю-

шего изображения следует показать атомы водорода и раскрыть формулу «R». Пространственное распределение атомов в M., определяемое длинами соответствующих связей и значениями валентных углов, наз. *конфигурацией M.* Конфигурация не может быть изменена без хотя бы одной перестановки связей или углов, т. е. химич. реакции. См. об этом также ниже — раздел Конфигурация.

Молекулярная масса, степень полимеризации, полидисперность. Мол. масса является однозначной характеристикой обычных молекул и многих M. биополимеров. Мол. масса M. определяется числом *n* повторяющихся звеньев, *к*-рое наз. степенью (или коэффициентом) полимеризации. Особенность синтетич. M. заключается в том, что их нельзя характеризовать одним определенным значением *n* или мол. массы *M*. Практически любой реальный синтетический полимер представляет собой набор полимеромологов, т. е. M. разной степени полимеризации (см. *Молекулярная масса, Молекулярно-массовое распределение*). Это свойство называется *полидисперностью*, или *полимолекулярностью*.

Хотя *M* и *n* связаны элементарным соотношением $M = n m_0$, где m_0 — мол. масса повторяющегося звена, они не являются вполне эквивалентными характеристиками M. Действительно, при очень больших m_0 , оценивая макромолекулу только по значению *M*, можно не «почувствовать» различия между полимером и олигомером. С др. стороны, если m_0 велико вследствие большой длины повторяющегося звена (напр., в полиундеканамиде), *M* может оказаться более реалистич. характеристикой, позволяющей предсказать физич. свойства полимера.

Пока мол. масса относительно мала все физич. и химич. свойства молекулы быстро изменяются с увеличением *M*. Однако по достижении нек-рого предела дальнейшее возрастание *M* перестает существенным образом отражаться на этих свойствах. Этот предел быстрее достигается для агрегатных состояний (жидкие олигомеры становятся воскоподобными уже при *n* порядка 20—30), несколько медленнее — для химич. свойств (исчезает влияние концевых групп) и еще медленнее — для механич. и релаксационных свойств (см. также *Олигомеры*).

Размеры и форма. Конформация. Для исчерпывающего химич. описания M. вместо простой структурной ф-лы типа (1) необходимо изобразить ее конфигурацию в вытянутой форме и указать функцию распределения по степеням полимеризации.

Однако вытянутая форма реальной M. представляет собой лишь крайнюю, и притом довольно маловероятную. Если изолировать M. поместить в вакуум, благодаря силам когезии между звеньями цепь «сворачивается на себя», образуя *глобулу* — другую предельную форму M. Подобным способом (т. е. диспергируя разб. р-р полимера в вакууме) можно получить глобулярные M. и наблюдать их с помощью электронного микроскопа. *Глобулы* могут также возникать в процессе полимеризации или при осаждении M. из предельно разб. р-ра.

Возможность образования глобул обусловлена тем, что мономерные звенья, объединенные в M., сохраняют вращательные степени свободы. Однако обычно под влиянием внутрицепного, или микробраунова (теплового), движения M. приобретает свою наиболее вероятную форму *статистич. клубка* с непрерывно изменяющимися размерами. Не следует смешивать понятия «клубок» и «глобула». Плотность глобулы может приближаться к «сухой» плотности соответствующего полимера; напротив, объемная концентрация звеньев в координационной сфере клубка не превышает 3% (а обычно составляет ок. 0,1%).

Вращательные степени свободы реализуются посредством поворотов звеньев вокруг простых связей хребта цепи. В действительности свобода этих поворотов ограничена (см. стр. 114); чем сильнее эти ограничения, тем меньше *гибкость макромолекулы* и тем больше средние размеры клубка.

Способность к изменению размеров и формы в весьма широких пределах — важнейшее физич. свойство M., во многом предопределяющее все особенности механич. и термомеханич. поведения полимеров. Эта способность обусловлена тем, что M. можно рассматривать как миниатюрное физич. тело, состоящее из ансамбля простых элементов (повторяющихся звеньев), сохраняющих определенную «индивидуальность», т. е. способность к взаимодействию с растворителем или др. звеньями этой же M., далеко отстоящими от них, если считать вдоль вытянутой цепи. Такой ансамбль связанных элементов при достаточно больших *n* подчиняется статистич. законам термодинамики малых систем; как будет показано ниже (см. стр. 114), термодинамич. поведение M. в р-ре в нек-рых определяющих чертах существенно различается от поведения р-ра в целом.

В каждый момент форма M., как и конфигурация, м. б. описана пространственным распределением атомов и атомных групп, постоянными значениями валентных углов и переменными (из-за микробраунова движения) ориентациями валентных связей. Такое распределение, *к*-рое может непрерывным или дискретным образом меняться без химич. реакции, наз. *конформацией M.* Наряду с беспорядочной конформацией статистического клубка могут существовать упорядоченные, спиральные или складчатые конформации. Обычно такие конформации фиксированы нехимическими «вторичными» (напр., водородными) связями; переход из одной фиксированной конформации в другую или в конформацию статистического клубка происходит прерывным (дискретным) образом в узком интервале темп-р, активности растворителя и т. п.

Обязательным условием кристаллизации полимера является упорядоченность конформации по крайней мере части M. В отличие от конфигурации, конформация представляет собою переменную характеристику, и для приобретения упорядоченной конформации, помимо определенных равновесных (термодинамических) условий, требуется время структурной релаксации (зависящее от мол. массы и гибкости M.). Поэтому кинетика кристаллизации очень сильно зависит от целого комплекса условий, таких как степень переохлаждения, скорость охлаждения или изменения состава растворителя, наличие внешних механич. или электр. полей и т. п.

Подводя итоги, можно сказать, что мол. масса (или степень полимеризации), конфигурация и гибкость M. предопределяют все остальные физич. характеристики изолированных M., такие как размеры, форма, способность к спонтанному или вынужденному изменению формы и др. Часто перечисленные характеристики объединяются под названием «*макромолекулярные характеристики*».

Классификация макромолекул по химическим признакам и химические свойства

Классификация M. по происхождению или структуре хребта цепи (карбоцепные, гетероцепные и др.) совпадает с классификацией соответствующих полимеров (см. *Высокомолекулярные соединения*).

То, что обычно именуется «*химическое строение M.*», м. б., как мы видели, исчерпывающим образом охарактеризовано ее конфигурацией. Для описания сополимеров дополнением к конфигурации и молекулярно-массовому распределению

должны быть две функции, описывающие неоднородность М. сополимера по составу: 1) собственно композиционная неоднородность, определяемая как функция распределения М. одинаковой степени полимеризации по содержанию в них мономерных звеньев разного сорта; 2) конфигурационная неоднородность, представляющая собой функцию распределения сополимерных М. одинаковых степеней полимеризации и мономерных составов по конфигурациям, т. е. характеру чередования звеньев разных сортов.

Если М. содержат ионогенные группы (*полиэлектролиты*) или, будучи сополимерными, группы резко различающейся полярности (*дифильные*, или *амфифильные*, М.), они при вариации растворителя могут приобретать различные фиксированные конформации. Гомополимерные М. с достаточно сложной структурой звеньев также могут проявлять черты дифильности (внутренняя дифильность), приводящие к тем же последствиям.

При образовании М. полиэлектролитов или дифильных сополимеров объединение в одну цепь существенным образом модифицирует химич. свойства свободных мономерных молекул или входящих в них групп. Напр., полиэлектролиты, содержащие карбоксильные группы (поликислоты), проявляют повышенную гидротит. активность по сравнению с набором такого же числа мономерных к-т. Благодаря образованию жестких конформаций, наиболее сложные по составу М. *белков* способны к проявлению каталитич. активности, превосходящей активность простых молекул в 10^6 — 10^9 раз. Используя способность сополимерных синтетич. М. с ионогенными звеньями к образованию фиксированных конформаций, в нек-рых случаях (напр., на М. неполностью замещенных четвертичных оснований) удается смоделировать образование примитивных центров каталитич. активности с коэфф. ускорения реакций порядка 10^3 — 10^6 (см. *Каталлизаторы полимерные*).

Химич. р-ции М. могут идти с изменением и без изменения степени полимеризации. К реакциям первого типа принадлежат *деструкция* и сшивание (напр., *вулканизация*, *отверждение*), к реакциям второго типа — *полимераналогичные превращения*, напр. образование эфиров целлюлозы, омыление поливинилацетата до поливинилового спирта. Особняком стоят реакции изомеризации, при к-рых без изменения *n* происходит изменение конфигурации М. (см., напр., *Изомеризация каучуков*).

Важным химич. свойством М. является чрезвычайная чувствительность производных макромолекулярных характеристик (т. е. конформации и связанных с нею экспериментально определяемых величин; см. стр. 117) к незначительным изменениям состава. В белках или *нуклеиновых кислотах* иногда замена одного звена из нескольких сот приводит к катастрофич. последствиям для целого организма. На уровне М. белка эта замена обычно связана с не очень значительным изменением конформации, но сильным изменением растворимости и химич. свойств, обусловленных специфич. конфигурацией поверхностного рельефа белковой М.

В случае синтетич. полимеров замена звена или нескольких звеньев приводит к последствиям того же характера, хотя обычно и менее ярко выраженным. Важно, однако, помнить, что при подобной незначительной химич. модификации (даже если она затрагивает лишь одно звено) следует с большой осторожностью пользоваться ф-лами для определения мол. массы по гидродинамич. характеристикам. Иногда применение этих ф-л, эмпирич. коэфф. к-рых соответствуют «неповрежденным» М., может приводить к грубым ошибкам.

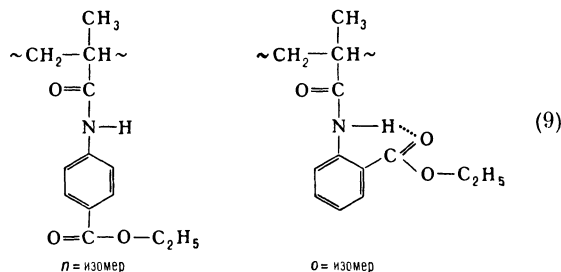
Конфигурация

Как уже отмечалось, конфигурация исчерпывающим образом характеризует «химич. структуру» М., т. е. является основной стереохимич. характеристикой М. Конфигурация м. б. рассчитана или воспроизведена, если известна первичная структура, т. е. общее число, порядок и способ чередования звеньев в М. Однако существование подобной однозначной связи еще не означает эквивалентности этих двух стереохимич. характеристик. Первичная структура изображается плоскими структурными ф-лами типа (5—7) или аксиометрич. проекцией «объемной» ф-лы, в к-рой детали пространственной ориентации ограничиваются расположением радикалов относительно нек-рой плоскости, в данном случае — плоскости полностью вытянутой, но не деформированной цепи (ф-ла 8).

Переход от такой ф-лы к изображению конфигурации в истинном значении слова далеко не примитивен. Важно, что конфигурация — это интегральная характеристика вытянутой цепи, к-рая складывается из структурных элементов — локальных конфигураций. Эти локальные конфигурации образуют своего рода последовательность, или иерархию, конфигурационных уровней. Число этих уровней может варьировать в зависимости от характера первичной структуры: чем она сложнее, тем больше локальных конфигураций, суперпозиция к-рых образует конфигурацию М. в целом.

Все же, не нарушая общности, можно выделить четыре основных уровня, определяющих характер иерархии конфигураций: 1) конфигурация звена, 2) ближний конфигурационный порядок, т. е. конфигурация присоединения соседних звеньев, 3) дальний конфигурационный порядок, характеризующий структуру больших участков М., напр. длину и распределение ветвлений, блоки и их чередование в блоксополимерах, 4) конфигурация вытянутой цепи в целом. Существование подобной иерархии обусловлено тем, что конфигурация не является специфич. характеристикой именно М.

Конфигурация звена. Если звено имеет достаточно сложную структуру, можно принимать во внимание и конфигурацию скелетных атомов цепи в пределах звена (это важно для «длинных» звеньев, напр. в *полиарилатах*) или конфигурацию боковых радикалов. Необходимость учета последней достаточно очевидна, если в качестве примера написать плоские структурные ф-лы двух изомеров поликарбэтоксифенилметакриламида:



Надо учитывать, что даже на рассматриваемом простейшем конфигурационном уровне по стерич. или энергетич. причинам возможна деформация углов и связей, регистрируемая физич. методами. Простейший полимер винилиденного ряда, у к-рого наблюдается такая деформация, — полиизобутилен. Нек-рая деформация связей и углов должна иметь место и в поликарбэтоксифенилметакриламиде в результате образования внутримолекулярной водородной связи.

Таблица 1. Схемы некоторых макромолекулярных конфигураций

Тип макромолекулы	Тип конфигурации или характер стереоизомерии	Схема*	
Линейные макромолекулы	с повторяющимся звеном —CH ₂ —CHX—	Атактический	
	То же	Изотактический	
	»	Синдиотактический	
	с повторяющимся звеном** —CHX—CHY—	Дизотактический	
	То же	Дисиндиотактический	
	с повторяющимся звеном	<i>цис</i> -Изомер	
То же	<i>транс</i> -Изомер		
Двухтяжевые макромолекулы	Лестничные		
	То же	Спирополимеры	
Разветвленные макромолекулы	С короткоцепными ветвлениями		
	То же	С длинноцепными ветвлениями	
	»	статистические	
	»	гребневидные	
»	звездообразные		

В диеновых полимерах важной характеристикой является их *цис*- или *транс*-конфигурация (табл. 1), т. е. взаимное расположение 1-го и 4-го С-атомов по отношению к двойной связи. В данном специальном случае уже этот простейший уровень конфигурации М. предопределяет основные физич. свойства полимера (напр., *цис*-полиизопрен—каучук, *транс*-полиизопрен — гуттаперча).

Ближний конфигурационный порядок — конфигурация присоединения соседних звеньев. В виниловых гомополимерах или полиолефинах ближний порядок характеризует регулярность цепи и различные типы тактичности. Как уже отмечалось, количественной мерой тактичности является степень стереорегулярности. Помимо интегрального выражения (т. е. отношения числа звеньев в стереорегулярных участках к общему числу звеньев), тактичность может описываться числом пар ближайших соседей (диад), троек (триад), четверок (тетрад) и т. д. Распределение таких диад, триад, тетрад и т. д., т. е. упорядоченных последовательностей ближайших соседей (отсюда и термин — ближний порядок), может характеризоваться нек-рой аналитич. функцией, параметры к-рой определяются экспериментально. Аналогичным образом в сополимерах функция конфигурационной неоднородности (см. стр. 105) описывает распределение последовательностей одинакового состава.

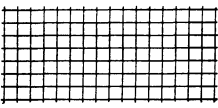
Дальний конфигурационный порядок характеризует структуру достаточно протяженных (включающих десятки и сотни скелетных атомов цепи) участков М. Те же функции распределения, к-рые описывают ближний порядок, могут «перерасти» в функции для описания дальнего порядка, если они распадаются на дискретные термы, характеризующие очень большие последовательности звеньев с одинаковой стереорегулярностью (стереоблоки), одинаковым составом (блоки в блоксополимерах) и т. п.

Конфигурация цепи в целом определяется взаимным расположением крупных последовательностей звеньев, к-рые исчерпывающим образом м. б. охарактеризованы дальним конфигурационным порядком. Напр., в случае разветвленных М. конфигурация определяется характером чередования ветвей, распределением их длин, их стереорегулярностью, составом (в случае привитых сополимеров) и т. п.

Поскольку конфигурация цепи в целом является суперпозицией локальных конфигураций, к-рые сами по себе м. б. достаточно сложны, число возможных конфигураций М. весьма велико.

В табл. 1 приведен возможный вариант классификации гомополимеров по их конфигурационным характеристикам. Наряду с линейными и разветвленными М. в таблицу включены М. с более сложными конфигурациями, напр. лестничные и сетчатые. Для М. *лестничных полимеров* характерен новый тип нарушения регулярности, относящийся к конфигурации М. в целом (несмотря на определенную локализацию этого нарушения): разрывы тяжей. Такое нарушение может существенным образом повлиять и на конформацию (табл. 2). Такие же типы нарушения регулярности должны привлекать внимание у плоских и пространственных сетчатых М.

Продолжение табл. 1

Типы макромолекулы	Тип конфигурации или характер стереоизомерии	Схема*
Сетчатые макромолекулы	Плоские сетчатые (2-мерный аналог лестничных)	
То же	Пространственно-сетчатые	Вулканизационные сетки Трехмерный аналог лестничных или аналог кристаллич. решеток
»	статистические упорядоченные	

* Для виниловых полимеров предполагается, что плоскость трансгаза (хребта цепи) перпендикулярна плоскости чертежа**. Пунктиром изображены боковые радикалы в β -положении.

Количественной характеристикой конфигурации статистич. сетчатых М. является плотность сшивки, т. е. средняя степень полимеризации участка цепи между узлами сетки (см. *Вулканизационная сетка, Трехмерные полимеры*). Регулярные сетки также обладают практически бесконечной молекулярной массой, однако их удобнее характеризовать по аналогии с кристаллами.

Конфигурацию М. определяют методами рентгеноструктурного анализа и электронографии, ИК-спектроскопии, ЯМР, двойного лучепреломления в потоке (ДЛП) и др. Нек-рые из этих методов «настроены» на одну какую-нибудь конфигурационную характеристику (или, что эквивалентно, на один определенный конфигурационный уровень), т. е. особенно чувствительны к ней. Так, ЯМР во многих случаях позволяет количественно охарактеризовать ближний конфигурационный порядок в гомо- или сополимерах; ДЛП — анизотропию и, в конечном счете, конфигурацию звена.

Расчет геометр. параметров конфигурации производится обычно на основании комбинированных данных нескольких методов с применением валентно-опт. схемы. Суть этой схемы сводится к следующему. От ф-лы типа (8) переходят к более детализованному изображению соответствующего участка М. (звена, диады и т. п.) с учетом вандерваальсовых радиусов, длин связей, величин валентных углов и т. п. Весьма удобно использовать для этого макроскопич. атомные модели типа Стюарта — Бриггеба или чертежи, представляющие собой изображение соответствующих «атомных конструкций» (см., напр., рис. 4, б). Для подобной модели можно рассчитать нек-рые определяемые на опыте оптич. характеристики, напр. внутреннюю анизотропию звена. Несовпадение рассчитанных и измеренных значений указывает на неточность построения модели; иногда для приведения в соответствие экспериментальных и вычисленных характеристик оказывается необходимым учесть деформацию одной или нескольких связей или углов. Так методами последовательных приближений удается достигнуть максимального соответствия между структурной модели и находящимися на опыте характеристиками. Использование валентно-опт. схемы существенно упрощается, если М. обладают оптич. активностью. Соответственно, измерения оптич. активности (дисперсия, ИК-дихроизм, эффект Коттона) являются важными методами экспериментального изучения конфигураций нек-рых классов М.

В заключение этого раздела заметим, что пока известен единственный случай (N-алкилполиизоцианаты — см. табл. 2), когда конфигурация линейной М. предопределяет не только конформацию, но и ее жесткость.

Конформация

Конформация представляет собой физич. характеристику М., производную от конфигурации. Формально «переход» от конфигурации к конформации производится посредством учета микробраунова движения звеньев и боковых групп. Конформация — это, в общем случае, переменное распределение в пространстве атомов и атомных групп, образующих М. Конформация характеризуется постоянными (в первом приближении) валентными углами и переменными (благодаря возможности более или менее заторможенного вращения около одиночных связей) хребта цепи или боковых групп) ориентациями валентных связей. При полностью заторможенном внутреннем вращении (как в случае N-алкилполиизоцианатов) конформация совпадает с конфигурацией. Обычно же М. способна принимать бесконечно большое число

«мгновенных» конформаций, изменяющихся непрерывным или прерывным образом только за счет внутреннего теплового движения (без химич. реакций).

Конформационные характеристики, будучи производными от конфигурационных, вместе с тем напоминают их в том смысле, что здесь тоже имеет место иерархия и соответственно суперпозиция уровней. Кроме того, между конфигурацией и конформацией существует обратная связь: приобретение опред. конформации в кристаллич. решетке или даже отдельной М. зачастую связано с нек-рой деформацией валентных углов и связей, легче всего регистрируемой спектроскопически. Ниже приводится схема иерархии конформаций.

Конформация звена. Как и в случае конфигурации звена, здесь возможны подуровни — конформация боковых групп или конформация скелетных атомов. Та же ф-ла (9), к-рая была приведена как пример сложности конфигурации боковой группы, может служить примером и сложной конформации: боковая группа может вращаться как целое или частями. Для понимания конформации звена важно отметить, что число степеней свободы (а значит и возможных конформаций) боковой группы у орто-изомера меньше, чем у пара-изомера, из-за водородной связи, замыкающей псевдоцикл, смежный с бензольным кольцом. Как было отмечено ранее, образование этой водородной связи также влияет и на конфигурацию соответствующего участка звена. Т. обр., упоминавшаяся обратная связь проявляется и на уровне конформации звена.

Конформация скелетных атомов не может рассматриваться в отрыве от связанных с ними радикалов; она характеризуется по полной аналогии с конформациями аналогичных звеньев простых молекул. Известно, что такие простые молекулы, как n-бутан, дихлорэтан и др., представляют собой смесь поворотных изомеров. Непосредственной причиной возникновения поворотной изомерии является то, что может существовать не одно, а несколько состояний с минимумами свободной энергии, т. е. несколько стабильных конформаций. В случае дихлорэтана минимуму соответствует транс-конформация, когда атомы хлора (если рассматривать молекулу с торца) повернуты друг относительно друга на 120°. Аналогичным образом можно характеризовать поворотные изомерные конформации звена. В виниловых полимерах обычно приходится иметь дело с тремя поворотными изомерами: одним транс- и двумя «свернутыми», или *gosh*-изомерами.

М. в целом, из-за существования различных конформаций звеньев, представляет собой сложную «смесь» поворотных изомеров: каждое звено может

находиться в нескольких дискретных состояниях с разной энергией. Однако переход из одного состояния в другое не требует химич. реакции и может происходить либо под действием тепловых флуктуаций, либо внешней силы (например, при ориентации полимера).

В случае жесткоцепных М. конформация звена меняется непрерывным образом в результате крутильных колебаний относительно положения равновесия (с минимальной энергией; см. ниже стр. 115 и *Гибкость макромолекул*).

Ближайший конформационный порядок. В случае виниловых или винилиденовых гибкоцепных полимеров поворотная изомерия более ярко проявляется во взаимных положениях звеньев; при этом реализуются те же три основных поворотнойзомерные формы: одна *транс* и две *гач*. Соответственно, ближний порядок характеризуется конформациями диад, триад, тетрад... и т. д.

Дальний конформационный порядок. В случае стереорегулярных полимеров могут возникнуть дополнительные по сравнению с рассмотренными энергетич. осложнения, обусловленные взаимодействием боковых радикалов, оказывающихся слишком близко друг к другу, если цепь вытянута. Простых поворотов относительно С—С-связей при этом оказывается недостаточно, чтобы свести энергию взаимодействия к минимуму. Поэтому цепь на достаточно большом протяжении приобретает, напр., спиральную конформацию (класс спирали X_y определяет число звеньев X на число витков y). Образование спиральной конформации, как правило, вызывает небольшие изменения конфигурационных параметров — деформации валентных углов и связей. Поэтому спиральная конформация вполне устойчива

либо в кристаллич. решетке, либо — у свободной М. — при ее фиксации дополнительными внутримолекулярными взаимодействиями. Однако элементы флуктуирующей спиральной структуры, «блуждающей» по цепи, сохраняются и у стереорегулярных М. в р-ре. Мгновенная конформация цепи напоминает при этом сегментальную модель В. Куна (см. *Гибкость макромолекул*) с жесткими спиральными сегментами переменной длины. Но длины и ориентации этих «сегментов» непрерывно меняются. Такая модель получила название статистич. зигзага.

Конформация цепи в целом, или макромолекулярная конформация (иногда ее называют также макромолекулярной структурой), — это размеры и конкретная форма, к-рую М. приобретает либо в результате теплового движения (статистич. клубок), либо в результате так наз. сил дальнего действия, т. е. взаимодействия с растворителем, взаимодействия далеких (если считать вдоль вытянутой цепи) звеньев. В результате указанных взаимодействий конформация фиксируется водородными связями или силами электростатич. или лиофобной природы и др. (см. также стр. 119).

Методы исследования конформации вплоть до дальнего конформационного порядка — те же, что и для конфигураций, хотя иногда непосредственно измеряется др. характеристика: напр., методом ДЛП при исследовании конфигураций определяют анизотропию звена, а при исследовании конформаций — анизотропию сегмента (см. табл. 2).

Для расчета макромолекулярных конформаций наряду с методами, применяемыми для расчета конфигураций, используется метод энергетич. карт. Он довольно трудоемок и связан обычно с применением электронно-вычислительных машин. Суть его состоит в

Таблица 2. Характеристика структуры некоторых полужестких и структурированных макромолекул (по данным В. Н. Цветкова)

Полимер	Конформация	Мол. масса $M \cdot 10^{-5}$	Характеристич. вязкость $[\eta]$, дл^3	Анизотропия сегмента $(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}$	Персистентная длина λ , нм(Å)	Дипольный момент, D
Полистирол атактический*	Статистич. клубок	1,0	0,3	-145	1(10)	0
Полидиметилсилоксан*	То же	1,0	0,15	+5	0,7(7)	—
Полиметилметакрилат атактический*	"	1,0	0,2	+25	1(10)	1,5
Тринитроцеллюлоза	"	2,0	6,8	-500	10(100)	1-2
Трибензоатцеллюлоза	"	4,7	5,0	-900	10(100)	1-2
Монофенилацетат целлюлозы	"	2,0	7,1	400	10(100)	—
Поли-N-изобутилмаленимид	"	2,0	0,6	1600	1,9-2,0(19-20)	0
Поли-N-бутилизотиоанат	Упругая струна	1,6	7,7	8500	130(1300)	800
Поли-γ-бензил-L-глутамат	α-Спираль Полинга — Кори	1,8	3,4	10000	120(1200)	300
Полиметакрил-N-фениловый эфир цетилоксибензойной к-ты	Локальная внутрцепная жидкокристаллич. упорядоченность боковых групп	1,8	1,1	-1000	30(300)	200
Лестничный полифенилсилоксан	Рыхлый клубок	2,0	1,0	-1800	7-20(70-200)**	0
Дезоксирибонуклеиновая к-та	Двойная спираль Крика — Уотсона; рыхлый клубок	30	12	-40000	30(300)	—
Тропоколлаген	Тройная спираль типа полипролин II; упругая струна	35	12	—	150(1500)	—
Привитой сополимер (гребневидный тип) стирола и полиметилметакрилата	Червеобразная цепь с большим эффективным поперечником	6,0	0,5	470	5-10(50-100)	1,5
Полиэлектролиты натрияевая соль сульфата целлюлозы; $\gamma=40$; неионизированное состояние (ионная сила $I=0,2$)	Статистич. клубок	1,0	2,9	300	100	—
то же; сильная ионизация ($I=10^{-3}$)	То же	1,0	8,7	900	300	—
Поли-2-метил-5-винил-N-бутилпиридинбромид	"					
$I=10^{-1}$		3,0	4,2	-400	10	—
$I=10^{-2}$		3,0	6,6	-1400	35	—
$I=10^{-3}$		3,0	12	-2000	50	—

* Гибкоцепные полимеры; даны для сравнения.

** Колебания λ обусловлены различной степенью дефектности (разрывы тяжей).

следующем. Макромолекулярная конформация представляет собой суперпозицию низших конформационных уровней, для к-рых равновесные (т. е. соответствующие минимуму свободной энергии) конформации м. б. сравнительно просто рассчитаны. Строится трехмерный график зависимости свободной энергии от дискретных конформаций от двух переменных — обычно углов и расстояний между соответствующими группами. Такой график, естественно, содержит «хребты» (энергетически «запрещенные» области) и «ложбины» («разрешенные» области). Плоское сечение графика вполне аналогично географич. карте, описывающей сложный рельеф, и представляет собой энергетич. карту. Области минимума энергии соответствуют разрешенным конформациям. Метод энергетич. карт применяется и для расчета дальнего конфигурационного порядка.

Как и в случае валентно-оптич. схемы, расчеты контролируются экспериментальными данными: необходимые параметры поставляются такими физич. методами, как дифракция рентгеновых лучей в больших и малых углах, рассеяние света, гидродинамич. методы, ДЛП и др.

Статистическая физика изолированных линейных и лестничных макромолекул. Жесткость

М. не могут существовать в равновесии в газовой фазе. Однако, как уже отмечалось, реалистич. моделью газового состояния М. является разб. р-р. Чтобы пренебречь взаимодействием звеньев, надо рассматривать не просто разб. р-р, а р-р в θ -растворителе (см. *Флори θ -температура*), где все внутривещные взаимодействия компенсируются взаимодействиями звеньев с растворителем. В этих условиях М. приобретает невозможные (квазиидеальные) размеры и конформацию. Такая М. представляет собой статистич. клубок, размеры к-рого наглядно представляются с помощью координатной сферы (рис. 1), т. е. усредненного по времени и пространственным координатам объема, к-рый занимает М., претерпевающая внутреннее (микробрауновое) и внешнее (макробрауновое) тепловое движение. Макробрауновое движение складывается из поступательной и вращательной диффузии М. как целого.

Координатная сфера — это занятая звеньями М. область, к-рую удалось бы зафиксировать в воображаемом опыте с фотографированием М. в течение длительного времени при фиксированном положении фотоустройства относительно центра тяжести М. В θ -растворителе концентрация полимера в координатной сфере не превышает 3%, а в хороших растворителях м. б. на порядок меньше. В этом, как уже отмечалось, состоит главное отличие статистич. клубка от глобулы.

В линейных цепных М. микробрауновое движение реализуется в результате поворотов звеньев относительно друг друга. Если в воображаемом опыте растянуть М. за концы, в результате микробраунова движения она вновь приобретет конформацию клубка. Поскольку эта конформация м. б. приобретена большим числом путей — тем большим, чем больше степень полимеризации — наиболее вероятные размеры клубка соответствуют максимуму энтропии. Соответственно, сила, возвращающая растянутую цепь в конформацию клубка, имеет энтропийную природу; в макроскопич. полимерных телах она проявляется при реализации *высокоэластического состояния*.

Статистич. рассмотрение реальных геометрич. свойств М. сопряжено с большими математич. трудностями. Простейшая модель М. — свободносочлененная цепь, в к-рой ориентация каждого звена произвольна и не зависит от ориентации предыдущего (см. *Гибкость макромолекулы*). На самом деле М. — кооперативная

система, и ориентация каждого звена зависит по крайней мере от ориентации ближайших соседей. В простейшем варианте это ограничение вводится фиксацией валентных углов. В следующем приближении принимается во внимание заторможенность внутреннего вра-

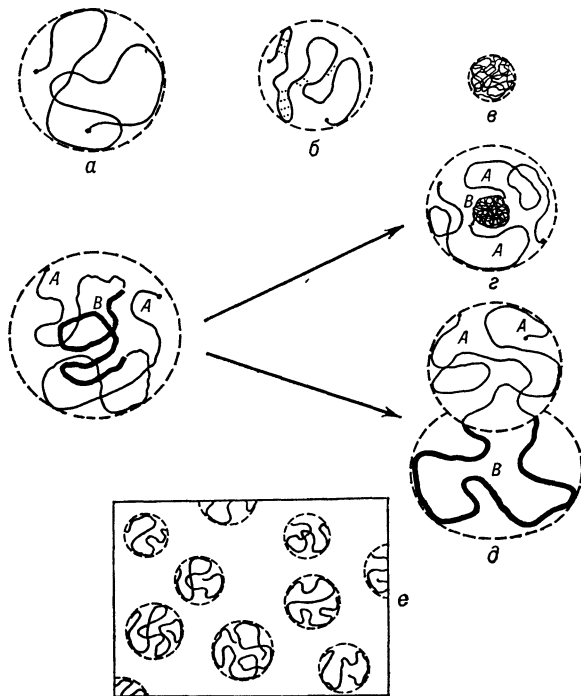


Рис. 1. Типы макромолекулярных структур (пунктиром всюду обозначены границы координатной сферы): а — обычный статистич. клубок; б — клубок, частично сшитый водородными связями (точечные линии); в — глобула; г — молекулярная мицелла, образовавшаяся из блоксополимера типа АВА; д — сегрегированная структура, образованная таким же блоксополимером; е — структура разбавленного р-ра М. (координатные сферы не перекрываются; концентрация собственно полимера внутри координатных сфер мала, но все же больше средней концентрации р-ра).

система, определяющая гибкость М. Полный учет кооперативности следовало бы производить, учитывая корреляции внутренних вращений отдельных звеньев.

Безотносительно от выбора модели, главной геометрич. характеристикой клубка является среднеквадратичное расстояние между его концами или связанная с ним величина — среднеквадратичный радиус инерции (более удобная, когда «концов» много, напр. в разветвленных М.). При отсутствии корреляций между внутренними вращениями звеньев средний квадрат расстояния между концами М. выражается ϕ -лой

$$\langle h^2 \rangle = Nl^2 \frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \quad (10)$$

где ϑ — угол, дополнительный к валентному (см. ϕ -лу 8), l — длина мономерного звена, N — степень полимеризации, η — средний косинус угла внутреннего вращения, в конечном счете и определяющий жесткость М.:

$$\eta = \overline{\cos \varphi} = \int_0^{2\pi} \exp[-U(\varphi)/kT] \cos \varphi d\varphi / \int_0^{2\pi} \exp[-U(\varphi)/kT] d\varphi \quad (11)$$

где $U(\varphi)$ — потенциальная энергия внутреннего вращения. При $U(\varphi) \gg kT$ (высокая жесткость) ϕ -ла

(10) переходит в ф-лу С. Е. Бреслера и Я. И. Френкеля, к-рая соответствует модели М. в виде плоской ленты, способной ограниченно закручиваться и совершать крутильные колебания:

$$\langle h^2 \rangle = Nl^2 \frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \frac{2}{1 - \eta} \quad (12)$$

Ситуация, описываемая ф-лой (12), приблизительно соответствует большинству производных целлюлозы, а наиболее близко — лестничным М. Таким образом, лестничные М. должны обладать конформацией статистич. клубка, но с малой степенью скрученности; наличие дефектов в одном из тяжёлых «лестничных» будет приводить к увеличению степени скрученности и соответственно уменьшению $\langle h^2 \rangle$.

Невозмущенные клубки гибкоцепных М. обычно называют гауссовыми. Дело в том, что достаточно длинная реальная цепь м. б. заменена эквивалентной ей по размерам и гидродинамич. свойствам свободно-сочлененной, т. к. корреляции между ориентациями достаточно удаленных друг от друга звеньев нет. Иными словами, цепь из N звеньев длины l «подменяется» цепью из Z сверхзвеньев — статистич. элементов (сегментов) длиной A , ориентации к-рых в пространстве независимы. При этом задача определения $\langle h^2 \rangle$ сводится к так наз. диффузионной задаче, решаемой в теории брауновского движения. При $Z \gg 1$, $\langle h^2 \rangle = ZA^2$, а вероятность того, что размеры такой цепи заключены в интервале от h до $h + dh$ выражается гауссовой функцией:

$$W(h)dh = \left(\frac{3}{2} \pi ZA^2\right)^{3/2} 4\pi [\exp(-3h^2/2ZA^2)] h^2 dh \quad (13)$$

Взаимодействие макромолекул с растворителем. Объемные эффекты

Более строгая теория, наряду с учетом корреляции внутренних вращений, требует также учета объемных эффектов, предусматривающих невозможность попадания в одну точку двух или более удаленных друг от друга вдоль цепи звеньев. Объемные эффекты обуславливают набухание клубка, характеризуемого параметром набухания α :

$$\alpha = \langle h^2 \rangle^{1/2} / \langle h_0^2 \rangle^{1/2} \quad (14)$$

где индекс « θ » соответствует невозмущенным размерам. Смысл параметра α м. б. понят из рассмотрения координационной сферы рис. 1, если трактовать ее как миниатюрную осмотич. систему, где мембрана заменена связями между звеньями. При положительных отклонениях от идеальности (взаимодействие звеньев с растворителем сильнее, чем друг с другом) осмотич. силы раздувают координационную сферу, а при отрицательных (тенденция звеньев к агрегации) клубок и соответствующая координационная сфера сжимаются (о переходе клубок — глобула см. ниже). В первом приближении теории эти обстоятельства выражаются ф-лой:

$$\alpha^3 - \alpha^3 = 2C_m \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) M^{1/2} \quad (15)$$

где θ — θ -температура в данном растворителе, ψ_1 — энтропийный коэффициент, характеризующий тенденцию к преимущественному взаимодействию звеньев друг с другом или с растворителем, C_m — коэфф. размерности,

$$C_m = \frac{27}{(4\pi)^{3/2}} \left(\frac{\bar{v}^2}{v_1 N_A}\right) \left(\frac{M}{\langle h_0^2 \rangle}\right)^{3/2} \quad (16)$$

где M — мол. масса, N_A — число Авогадро, v_1 — молярный объем растворителя, \bar{v} — парциальный уд. объем полимера.

Главным и не всегда оправдываемым на опыте допущением, определяющим характер приближения в ф-ле (15), является предположение о неизменности $\langle h_0^2 \rangle$ в любом θ -растворителе. Кроме того, ф-ла (15) не принимает во внимание существование у многих полимеров второй, высокотемпературной θ -точки, к-рую, в отличие от θ_1 -точки Флори, иногда называют θ_2 -точкой Роллинсона. Последняя часто расположена вблизи критич. темп-ры жидкость — пар растворителя. Хотя по нек-рым данным значения $\langle h_0^2 \rangle$ ряда полимеров в обеих θ -точках почти совпадают, нет оснований полагать, что это — обязательное правило. (Поэтому на рис. 2, б у θ_2 -точки поставлен вопросительный знак.) Иными словами, вопреки ф-ле (15), размеры реальных М. изменяются с темп-рой немонотонно (см. рис. 2).

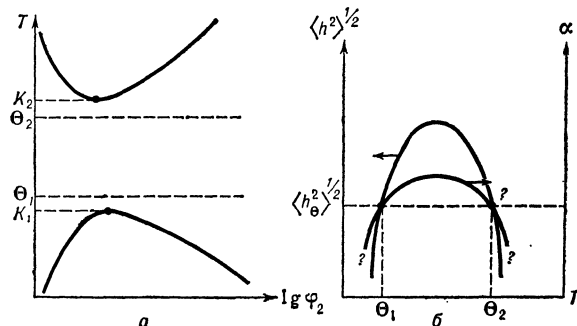


Рис. 2. Зависимость растворимости и размеров макромолекулы от темп-ры: а — типичная фазовая диаграмма с верхней (K_1) и нижней (K_2) критич. темп-рами смещения; θ_1 — тета-точка Флори, θ_2 — тета-точка Роуллинсона; φ_2 — объемная доля полимера в р-ре; б — зависимость среднеквадратичного расстояния между концами клубка $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ и параметра набухания α от темп-ры Т. $\langle h_0^2 \rangle^{1/2}$ — невозмущенные размеры; вопросительным знаком ниже горизонтальной пунктирной прямой соответствуют мало исследованные области; вопросительный знак при стрелке, указывающей на размеры в θ_2 , связан с неясностью вопроса о том, совпадают ли размеры в θ_2 и θ_1 .

В еще более грубом приближении, используемом при построении гидродинамич. теорий, принимают

$$\alpha \sim M^\varepsilon \quad (17)$$

что является приближенным решением ур-ния (15); ε — малый параметр порядка 0,1.

Таким образом, размеры реального клубка определяются достаточно сложной комбинацией близкодействий (сводимых к жесткости цепи) и дальностей. Последние в θ -точке можно не учитывать. Статистика набухших клубков уже отличается от гауссовой. К отклонениям от гауссовой статистики приводит повышенная жесткость или возникновение элементов вторичной структуры (напр., спиральной — см. ниже), когда существенно усиливается кооперативность системы, т. е. корреляция ориентаций соседних звеньев. В случае полиэлектролитов комбинация эффектов близкодействия и дальностей одной природы (электростатич. отталкивание) также приводит к резким отклонениям от распределения размеров (13).

Методы определения размеров и формы макромолекул. Гидродинамические характеристики

Со среднеквадратичными размерами М. связаны такие важнейшие гидродинамич. характеристики полимеров, как вязкость характеристическая, коэфф. диффузии (см. Диффузионное движение макромолекулы), коэфф. седиментации. Эти параметры, служащие для определения размеров и жесткости М., связаны также с мол. массой соотношениями Марка — Куна — Хуви́нга, имеющими след. вид соответственно для харак-

теристич. вязкости и коэфф. поступательного трения (через k -рый выражаются коэфф. седиментации и диффузии):

$$[\eta] = K_{\eta} M^a \quad (18)$$

$$f = K_f M^b \quad (19)$$

причем, как правило,

$$b = \frac{a+1}{3} \quad (20)$$

Ф-лы (18) и (19) получаются из соотношений, являющихся аналогами ур-ний Эйнштейна и Стокса для вязкости и коэфф. поступательного трения:

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle h_{\theta}^2 \rangle^{1/2}}{M} \alpha^3 \quad (21)$$

$$f = P \langle h_{\theta}^2 \rangle^{1/2} \alpha \quad (22)$$

где так наз. параметр Флори Φ зависит от гибкости цепей и характера статистич. распределения их размеров; для гауссовых цепей $\Phi = 2,84 \cdot 10^{21}$ ($[\eta]$ в $\text{дл}^3/\text{г}$) и убывает с увеличением жесткости или набухания; другой параметр Флори — P слабо зависит от этих факторов, и его принимают обычно равным 5,1. Из формул (21) и (22) непосредственно следует равенство (20).

Через $[\eta]$ выражаются и такие характеристики гибкости M , как длина статистич. элемента A или персистентная длина λ (см. *Гибкость макромолекулы*). Часто возникают большие трудности с измерением $[\eta]$ в θ -растворителе. В этом случае пользуются экстраполяцией Штокмайера — Фиксмана, k -рая приобретает особое значение как метод детектирования или диагностирования вторичных структур M . Как следует из ф-лы (15), при $M \rightarrow 0$ $\alpha \rightarrow 1$, что вполне понятно, ибо с укорочением цепи эффекты дальнего действия исчезают. Полагая, что в θ -точке ф-ла (18) преобразуется в ф-лу

$$[\eta] = K_{\theta} M^{1/2} \quad (23)$$

можно считать параметр K_{θ} характеристикой невозможных размеров. Достаточно очевидным образом K_{θ} найдется из графич. построения $[\eta]/M^{1/2} = F(M^{1/2})$ (рис. 3).

Тангенс угла наклона прямых на графиках рис. 3 пропорционален второму вириальному коэффициенту

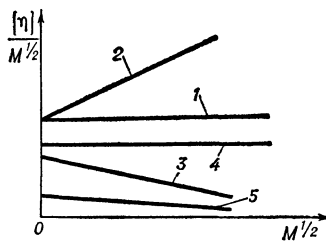


Рис. 3. Экстраполяция по Штокмайеру — Фиксману для определения K_{θ} в формуле $[\eta]_{\theta} = K_{\theta} M^{1/2}$. Прямая 1 соответствует θ -точке, 2 — хорошему растворителю (при отсутствии вторичных структур K_{θ} не должно зависеть от растворителя); 3, 4, 5 — различные варианты «аномалий»: 3 — указывает на существование «вулканизационной» или «конденсационной» структуры (типа рис. 1, б или в); 4 — на появление «второго θ -размера», микросегрегацию или наличие локальной вторичной структуры (как в полиметакриловой к-те); 5 — на глобулярную структуру.

осмотич. ур-ния, k -рый характеризует степень и характер неидеальности p -ра. В свою очередь, второй вириальный коэфф. связан однозначным соотношением с параметром набухания α . Так. обр., наряду с размерами M указанное построение позволяет определить важные термодинамич. характеристики p -ров.

Расстояние между концами цепи не является единственной характеристикой размеров и формы клубков. Реальная геометрич. форма клубка примерно соответствует трехосному эллипсоиду, или «бобу»; надо только

помнить, что форма эта все время флуктуирует из-за микробраунова движения. При больших степенях полимеризации поперечными размерами цепи обычно можно пренебречь (во всяком случае, когда речь идет о гидродинамич. свойствах). Однако с уменьшением M эффективный поперечник цепи уже оказывается сопоставимым с контурной длиной и среднеквадратичными размерами, приводя к «аномалиям» гидродинамич. поведения олигомеров. [На самом деле это не аномалии, а результат пренебрежения запретом на использование соотношений типа (18) или (19) при малых молекулярных массах.]

Вопрос о влиянии эффективного поперечника (рис. 4) на гидродинамич. свойства M . был решен еще В. и Г. Кунами в опытах, где молекулярные клубки имити-

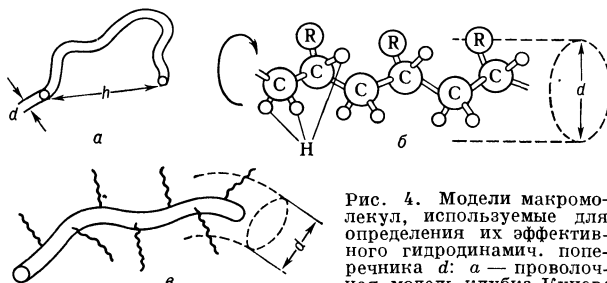


Рис. 4. Модели макромолекул, используемые для определения их эффективного гидродинамич. поперечника d : а — проволоочная модель клубка Кунов; б — модель изотактич. триады в виниловой цепи (стрелка показывает, что вытянутая цепочка должна свернуться в спираль — см. ниже рис. 5; d — диаметр цилиндра, k -рый получился бы при вращении цепи вокруг продольной оси); в — структура привитого сополимера стирола (ветви) и метилметакрилата (по В. Н. Цветкову).

ровались проволоочными макроскопич. моделями с прямолинейными и дугowymi сегментами, а при расчетах использовался принцип гидродинамич. аналогии. Для $[\eta]$ и f были получены ф-лы, сходные с ф-лами наиболее строгой теории Кирквуда — Райзмана, в k -рой при расчетах использовалась модель «жемчужное ожерелье» (расчет выполнялся для поливинилфторидной цепи; скелетные атомы углерода изображались в виде «бисерин»). Для модели с дугowymi сегментами ф-ла для $[\eta]$ имеет вид:

$$[\eta] = \frac{AL^2N}{M} \frac{0,43}{-1,6+2,3 \lg(A/d) + \sqrt{L/A}} \quad (24)$$

где L — контурная длина, d — гидродинамич. толщина, т. е. эффективный гидродинамич. поперечник. Разумеется, в этой ф-ле эффекты набухания не принимаются во внимание (т. е. она соответствует как бы θ -точке). Поскольку L пропорционально M , при больших M ф-ла (24) сводится к $[\eta] \sim M^{1/2}$, но зато при малых M легко определяется d . Аналогичным образом d находится по данным измерений коэфф. диффузии или седиментации. Перепишывая ф-лу (24) в виде

$$M/[\eta] = -a_1 + a_2 \lg(A/d) + a_3 \sqrt{M} \quad (25)$$

убедимся, что для нахождения d нужно произвести графич. экстраполяцию к $M = 0$ на графике $\frac{M}{[\eta]} = F_1(M^{1/2})$. Значение A при этом определяется из независимых опытов. Построения такого рода весьма полезны при исследовании олигомеров, тогда как использование ф-лы (18) в этих случаях зачастую лишено смысла и приводит к ошибкам.

Позднее были предложены более строгие модели макромолекулярной структуры и развиты методы непосредственного определения гидродинамич. поперечника (упоминавшаяся уже модель «жемчужное ожерелье» и различные ее модификации, а также персистентная модель), но методы определения d , основанные

вающиеся на использовании простой экстраполяции, предсказываемой ф-лой (25), остаются наиболее надежными и точными.

Помимо гидродинамич. методов, размеры клубков определяются по данным рассеяния света или малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Последний метод позволяет также непосредственно определить персистентную длину и иногда d .

Важной характеристикой клубков является также анизотропия формы, определяемая методом ДЛП. Этот же метод весьма чувствителен при обнаружении агрегатов M . и вторичных молекулярных структур.

Вторичные макромолекулярные структуры

Основные определения. Уровни макромолекулярной организации. Макромолекулярная конформация представляет собой результат суперпозиции ближнего и дальнего конформационного порядка; макромолекулярная конформация может реализовываться различными способами. В тех случаях, когда возникают конформации, отличные от статистического клубка и характеризующие жесткостью формы, или структурной жесткостью, принято говорить о вторичных (синонимы — внутрицепные, внутримолекулярные) структурах M .

Как уже указывалось, ответственны за образование таких структур обычно водородные, электростатические или лиофобные связи.

Во многих случаях в образовании вторичной структуры участвуют взаимодействия различной природы. По аналогии с конформациями, вторичные макромолекулярные структуры также могут образовывать определенную иерархию уровней организации, к-рые способны к взаимным превращениям лишь при одновременном распаде и перераспределении многих связей нековалентной природы.

Представление о последовательных уровнях макромолекулярной организации было впервые выдвинуто Линдерштрем-Лангом применительно к белкам и затем обобщено Дж. Берналом на любые типы M . Под **п е р в и ч н о й с т р у к т у р о й** белка понимают общее число пептидных связей в M . и характер чередования боковых радикалов аминокислотных остатков. Как известно, α ,L-полипептиды способны принимать упорядоченные конформации типа α -спирали, кросс- β -формы и др. Последовательность упорядоченных и неупорядоченных участков белковой цепи (однозначно предопределенную первичной структурой — см. ниже) называют **в т о р и ч н о й с т р у к т у р о й**. Поскольку развернутая белковая M . в водной среде неустойчива из-за обилия гидрофобных боковых радикалов, она сворачивается в относительно компактное образование — квази-глобулу (отсюда термин «глобулярные белки») с устойчивой формой; эта внешняя форма структурированной молекулы была названа **т р е т и ч н о й с т р у к т у р о й**.

На основе анализа взаимодействий, придающих устойчивость каждому из названных уровней молекулярной организации, предложено характеризовать эти уровни относительной стабильностью связей. Так, первичная структура определяется ковалентными связями полипептидной цепи, вторичная — водородными связями между витками α -спирали или складками кросс- β -формы, третичная — «гидрофобными» связями между неполярными радикалами, а также более слабыми водородными связями между далекими вдоль цепи звеньями и солевыми мостиками и т. п. Иными словами, восхождение от низших к высшим уровням молекулярной организации характеризуется постепенным ослаблением связей; устойчивость же уровней с «ослабленными» связями обусловлена эффектами кооперативности (см. стр. 128). Бернал дополнил схему представлением о **ч е т в е р т и ч н о й с т р у к т у р е** —

понятием, характерным для M . биополимеров. Во многих случаях (аллостерич. ферменты, гемоглобин) несколько M ., обладающих третичной структурой, способны образовывать стехиометрич. комплексы, к-рые по гидродинамич. свойствам и по биол. активности действуют как автономные единицы (при этом говорят, что M . состоят из субмолекул). В других случаях несколько цепей, не обладающих третичной структурой, объединяются в двойные или тройные спирали (нуклеиновые к-ты, коллаген), к-рые тоже ведут себя подобно самостоятельным одиночным M . Мультиспиральные M . способны к дальнейшей агрегации друг с другом или с глобулярными молекулами; поэтому Бернал считал возможным говорить о структурах в с л о ж н о м п о р я д к е, постепенно переходящих в элементы **надмолекулярной структуры** (также обладающие ограниченной автономностью).

Такая схема с нумерацией уровней, наряду с удобствами, обладает и рядом недостатков. Так, мультиспиральные M . коллагена или нуклеиновых к-т, если следовать букве классификации, «перепрыгивают» через третичную структуру; M . глобулярных белков, относящиеся к категории пространственно-сетчатых, не укладываются в «силовую» схему (к какой структуре относить ковалентные связи между далекими вдоль цепи соседями, образующие макроскладки?) и т. п. Кроме того, при таком подходе теряется принципиальное различие между конфигурационными и конформационными характеристиками.

В случае M . синтетич. полимеров удобнее говорить о вторичных молекулярных структурах, не придавая слову «вторичный» тот смысл, к-рый оно имеет в структурных схемах для биополимеров. Однако и здесь характер этих структур существенно зависит от типа ответственных за них внутрицепных связей: так, водородные связи способствуют образованию более протяженных структур, а лиофобные (аналог «гидрофобных» в случае белков) — более компактных.

С определенной степенью условности можно подразделить вторичные структуры линейных M . на линейно-упорядоченные, компактные («глобулярные») и пространственно-сетчатые (вулканизационные); имеются и здесь промежуточные формы.

Линейно-упорядоченные структуры. Истинно стержневидными M . (а, на первый взгляд, именно такие M . должны были бы представлять линейно-упорядоченные M .) м. б. лишь молекулы N -алкилполиизоцианатов и нек-рых координационных полимеров. Большинство известных линейно-упорядоченных жестких конформаций связано со спиральной упорядоченностью. При этом реализуется истинная, напоминающая кристаллическую, периодичность структуры в направлении оси спирали (один из синонимов линейно-упорядоченной структуры — **линейнокристаллическая структура**).

Как мы видели, закручивание цепи в спираль возможно только у достаточно стереорегулярных M . (изо- и синдиотактических или с двойной тактичностью); обусловлено оно энергетич. невыгодностью сближения боковых радикалов, к-рое имело бы место, скажем, при линейной *транс*-конформации изотактич. виниловой цепи (рис. 5 и 6). Однако спирально-закрученная цепь может сохранять конформацию статистич. клубка (или зигзага) в р-ре, если только нет дополнительных причин, способствующих фиксации спирально-упорядоченной конформации.

Таких причин м. б. две: образование межвитковых водородных связей, как в спиралах α ,L-полипептидов, или межвитковое сверхсопряжение (по существу, также за счет водородной связи), как в изотактич. высших полиолефинах, содержащих в боковой группе двойную связь. Такие фиксированные спирали обладают жесткостью формы, к-рая м. б. зарегистрирована

гидродинамич. или оптич. методами. С особым удобством спиральная конформация регистрируется при наличии оптич. энантиоморфных форм (напр., α , L-полипептиды всегда образуют правовращающую спираль)

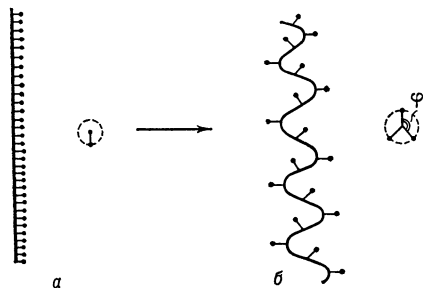


Рис. 5. Схематическое изображение изокручивания изотактической поливиниловой цепи в спираль 3, (вид сбоку и с торца): а — полностью вытянутая цепочка (плотность транс-зигзага перпендикулярна плоскости рисунка); б — эта же цепочка в конформации спирали.

по дисперсии оптич. вращения, круговому дихроизму и др. Гидродинамич. поведение жестких спиральных М. подобно поведению стержневидных частиц и проявляется в очень высоких значениях персистентной длины λ , стремлении экспонента в ф-ле (18) к предельному значению 1,7, высоких дипольных моментах, увеличивающихся с мол. массой, и т. д.

Зарегистрировать незафиксированную вторичную спиральную структуру труднее; в этом случае, как отмечалось, надо представлять себе клубок с «пульсирующими» спиральными участками; по-видимому, о переходе та-

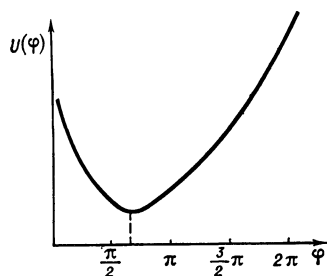


Рис. 6. Зависимость свободной энергии цепи, изображенной на рис. 5, от угла поворота соседних боковых радикалов. После минимума (120°) монотонный рост U обусловлен неизбежностью насилия над конфигурацией цепи.

ких клубков к конформации «чистого» клубка можно судить по особенностям на температурных кривых парциального уд. объема. Изломы на таких кривых есть практически у любых полимеров, но утрата элементов выраженной вторичной структуры сопровождается более резкими изменениями парциального объема.

Следует указать, что жесткость, обусловленная линейно-упорядоченной вторичной структурой, отражается на конформации так же, как скелетная жесткость, а поэтому требуются особые типы экспериментов, чтобы установить, какой тип внутримолекулярного взаимодействия ответствен за существование вытянутой жесткой конформации.

Глобулярные и промежуточные структуры. Молекулярные мицеллы. Другие формы структурной жесткости проявляются в условиях, когда М. приобретает компактные или «сегрегированные» конформации. Указанием на такие конформации могут служить аномалии, проявляющиеся при экстраполяции, показанной на рис. 3. Как указывалось, экстраполяция величины $[\eta]/\sqrt{M}$ к нулевому M должна дать параметр невозможных размеров K_θ . Однако при наличии сил дальнего действия типа притяжения между отдаленными вдоль цепи звеньями (напомним, что это м. б. водородные связи или лиофобные силы; и те и другие регулируются составом растворителя и темп-рой) ситуация меняется. Если обычно клубок в хорошем растворителе занимает координационную сферу, в к-рой концентрация собственно полимера меньше 1%, то структурированная М. может оказаться значительно более компактной (см. рис. 1, в). Это приведет к тому, что на графиках типа рис. 3 будет несколько значений

K_θ для разных растворителей или могут получиться линии с отрицательным наклоном. Поскольку наклон определяется экспонентом ур-ния $[\eta] = K_\eta M^a$ и равен нулю при $a = 0,5$ (в θ -точке), отрицательный наклон означает, что $a < 0,5$. Для «глобул», т. е. жестких частиц, сохраняющих подобие при увеличении M и не содержащих в своей координационной сфере растворителя, $a = 0$.

В более или менее чистом виде глобулярные структуры возникают ниже θ -точки (механизм этого превращения рассмотрен на стр. 126). М. блоксополимеров способны к образованию структур, названных молекулярными мицеллами (см. рис. 1, з). В этом случае звенья нерастворимого в данном растворителе участка (или участков) М. агрегируют друг с другом, образуя глобулярное ядро мицеллы, к-рое окружено звеньями растворимого блока (или блоков), удерживающими М. в целом в р-ре.

Возникновение молекулярных мицелл удобно регистрировать с помощью экстраполяции в координатах $[\eta]/\sqrt{M} - \sqrt{M}$, используя метод «перекрестно-селективных» и «нейтральных» растворителей. Под первыми понимаются такие, где растворим лишь один тип блоков; использование этих растворителей должно приводить к образованию одинаковых структур типа изображенных на рис. 1, з и к одинаковым экстраполяциям типа линий 3 на рис. 3. При использовании «нейтральных» растворителей, где растворимы блоки обоих типов, вероятнее всего возникнет обычная конформация статистич. клубка, и, соответственно, экстраполяция будет иметь вид линии 2.

Взаимодействие М. блоксополимера с растворителем может иметь и другой характер, приводя к образованию сегрегированных структур (см. рис. 1, д). Если механич. смесь полимеров, соответствующих блокам, в данном растворителе при данной темп-ре не распадается на равновесные жидкие фазы, обогащенные одним каким-либо полимерным компонентом, то клубок будет иметь нормальную конформацию типа рис. 1, а. Если же в макроскопич. системе такое разделение на фазы происходит (часто — и неудачно, ибо это название не отражает физич. сути явления, — говорят при этом о «несовместимости» полимеров в р-ре), то оно произойдет и в микросистеме; размеры такого микросегрегированного клубка не слишком отличаются от суммы размеров автономных блоков.

Пространственно-сетчатые структуры. Такие структуры чаще всего возникают в молекулах бинарных сополимеров с относительно небольшим числом звеньев, способных к образованию водородных связей. Наиболее изучены в этом плане сополимеры, имеющие одним из компонентов акриловую или метакриловую к-ту (рис. 7); в обоих случаях получаются сшитые водород-

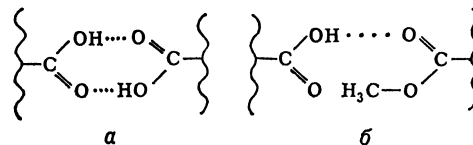


Рис. 7. Схема образования межмолекулярных водородных связей: а — карбоксил-карбоксильных, напр. в сополимере стирола и акриловой к-ты; б — карбоксил-эфирных, напр. в сополимере метилметакрилата и метакриловой кислоты; волнистые линии — главные цепи макромолекул.

ными связями клубки (см. рис. 1, б), как правило с повышенной жесткостью формы. Регистрацию пространственно-сетчатых вторичных структур особенно удобно производить в тех случаях, когда звенья, ответственные за сшивку, — ионогенные, как в рассматриваемых случаях.

Производя вискозиметрич. титрование, т. е. снимая зависимость $[\eta]$ от состава растворителя, постепенно увеличивая полярность последнего (рис. 8), можно

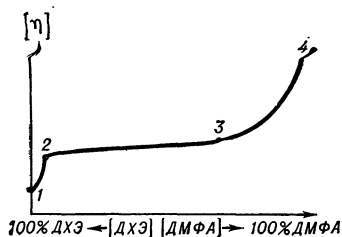


Рис. 8. Результаты вискозиметрического титрования сополимера метилметакрилата и метакриловой к-ты с малым содержанием последней (молярная концентрация ок. 5%). ДХЭ — дихлорэтан, ДМФА — диметилформамид. 1—2 — переход от конформации подшитого клубка к обычному клубку; 3—4 — превращение обычного клубка в набухший полиэлектролитный клубок.

наблюдать сначала превращение вулканизированного клубка в обычный, а затем в полиэлектролитный. Точка 1 на рис. 8 соответствует сильно «прошитому» водородными связями клубку. Отрезок 2—3 указывает на практическое постоянство объема клубков при вариации растворителя (напомним, что $[\eta]$ пропорционально объему клубка), устанавливающееся после скачкообразного изменения размеров (переход 1—2). Скачок отображает распад большинства внутримолекулярных водородных связей. Переход 3—4 соответствует новому резкому набуханию клубка в результате ионизации карбоксилатов (полиэлектролитное набухание).

О превращении М. в полиэлектролит можно судить также по изменению концентрационных кривых приведенной вязкости (рис. 9); именно для М. полиэлек-

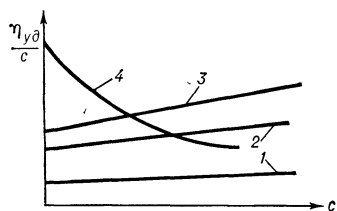


Рис. 9. Концентрационные кривые приведенной вязкости для того же сополимера метилметакрилата и метакриловой к-ты, что и на рис. 8; цифры соответствуют композициям растворителей на рис. 8.

тролитов характерно увеличение, а не уменьшение приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ при разбавлении. При достаточном содержании внутримолекулярных водородных связей клубок может приобрести компактную конформацию. Вискозиметрич. титрование в комбинации с построением в координатах $[\eta]/M^{1/2} - M^{1/2}$ может дать более детальную информацию о структуре и структурных превращениях М. с внутримолекулярными сшивками.

Вторичными структурами, скорее всего пространственно-сетчатого типа, обладают и нек-рые полиэлектролиты-гомополимеры, напр. полиметакриловая к-та. На графиках зависимости $[\eta]/M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ при измерениях $[\eta]$ в подкисленной воде ($pH \leq 4$) и метаноле получаются две параллельные линии с нулевым наклоном (т. е. оба растворителя якобы Θ -системы), но резко различающимися предельными значениями K_{Θ} (в метаноле на порядок больше, чем в воде). Очевидно, в подкисленной воде недиссоциированные карбоксилы образуют внутримолекулярную сетку водородных связей. Однако полиакриловая к-та не обнаруживает таких особенностей. Следовательно, нужно принять во внимание и гидрофобные CH_3 -группы полиметакриловой к-ты, отсутствующие в полиакриловой. Видно, гидрофобное взаимодействие этих групп является непосредственной причиной сворачивания если не всей М., то достаточно протяженных ее участков, а водородные связи играют роль фиксаторов этого сворачивания. Так. обр., здесь эффекты селективности разыгрываются на уровне мономера: можно

сказать, что CH_3 -группы «нерастворимы» в воде, но зато растворимы в метаноле.

Явления микросегрегации. Эффекты микросегрегации могут очень своеобразно проявляться в гребневидных М. как привитых сополимеров, так и гомополимеров. Напр., привитой сополимер стирола и метилметакрилата с относительно короткими боковыми ветвями характеризуется резко повышенной жесткостью хребта по сравнению с хребтом свободного полиметилметакрилата. Это обусловлено сегрегацией полистирольных ветвей; поведение молекулы в целом в явлениях диффузии, вязкости и т. д. описывается в терминах червеобразной модели с большой персистентной длиной и с гидродинамич. толщиной, сопоставимой по масштабу с линейными размерами клубка (см. рис. 4, в). Эта толщина м. б. определена из построения (25), но более прямым указанием на изменение жесткости хребта полиметилметакрилата является резкое возрастание сегментальной анизотропии (см. табл. 2), определяемой в опытах по динамич. двоякому лучепреломлению в потоке.

Высшие полиалкилакрилаты и полиметакрилаты тоже могут рассматриваться как гребневидные полимеры. Известно, что такие М. кристаллизуются боковыми группами, а не основной цепью. Обнаружить эту тенденцию в разб. р-ре трудно. Однако если гребневидный гомополимер содержит в качестве боковых групп радикалы, способные в свободном виде образовывать жидкие кристаллы, то уже на молекулярном уровне удается наблюдать особый тип вторичной структуры, характеризующийся внутримолекулярным жидкокристаллич. порядком. Природа этого эффекта близка к микросегрегации в привитых сополимерах, о чем можно судить по изменению внутренней анизотропии таких М. и персистентной длины по сравнению с полиметилметакрилатом (см. табл. 2).

В заключение этого раздела еще раз укажем на обнаруженный В. Н. Цветковым эффект, родственный сверхсопряжению, но в пределах первичной структуры. Речь идет о полиозионатах с общей структурной ф-лой



Как видно из табл. 2, если R — алкильный радикал (в данном случае n-бутил), первичная структура цепи характеризуется даже большей жесткостью, чем вторичная структура спирального полипептида поли-γ-бензил-L-глутамата. Видимо, это связано с дефектностью в структуре α-спирали (и тем более двойных спиралей дезоксирибонуклеиновой к-ты) и отсутствием дефектов в первичной структуре. Если, однако, заменить алкильный радикал на арильный, М. полиизоцианата по жесткости не будет отличаться от М. большинства карбоцепных полимеров. По-видимому, ароматич. радикал нарушает цепь квазисопряжения.

Как указывалось, большой жесткостью первичной структуры должны обладать лестничные полимеры; из табл. 2, однако, видно, что она довольно умеренна, хотя анизотропия (по абсолютному значению) высока. Вероятно, это связано с локальными разрывами тяжей или образованием неправильных циклов.

Термодинамика и статистическая механика структурных переходов в макромолекулах

Термодинамика малых систем и переход клубок — глобула. М. и растворитель, содержащийся в ее координационной сфере, можно рассматривать как статистич. ансамбль, подчиняющийся термодинамике малых систем. Одной из особенностей этой термодинамики является инверсия нек-рых интенсивных и экстенсивных параметров. В частности, поскольку молярная

концентрация собственно полимера в координационной сфере определяется ϕ -лой (15), она оказывается переменной величиной, зависящей от темп-ры.

Рассмотрим фазовую диаграмму обычной макроскопич. системы (рис. 10). Т. к. такие диаграммы для r -ров полимеров всегда крайне асимметричны, для удобства по оси абсцисс отложена не концентрация, а логарифм объемной концентрации полимера ϕ . Сплошная коло-

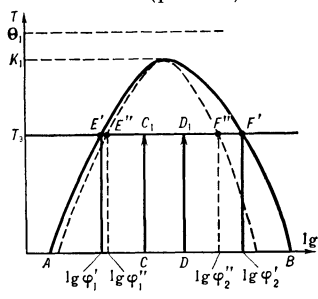


Рис. 10. Фазовая диаграмма системы полимер — растворитель. T — темп-ра, ϕ — объемная доля полимера в системе, θ_1 — θ -точка Флори, K_1 — верхняя критич. темп-ра смещения.

колообразная кривая (бинодаль) разделяет область полной взаимной смесимости (или растворимости) полимера и растворителя. (Если сравнить рис. 10 и рис. 2, а, станет ясно, что рассматривается лишь диаграмма состояний вблизи верхней критич. темп-ры смещения.)

Пользуясь фазовой диаграммой следующим образом. Допустим, нас интересует состав фаз при нек-рой темп-ре эксперимента T_3 . Пусть полная объемная концентрация полимера в системе будет ϕ_c (ей соответствует точка C на рисунке). По точкам пересечения изотермы T_3 с бинодалью (E' и F') определяются концентрации полимера в разбавленной (ϕ_1) и концентрированной (ϕ_2) фазах.

При другом содержании полимера в системе (точка D) состав фаз будет тем же, но относительные объемы концентрированной и разб. фаз другими. Двигаясь вправо по оси концентраций, т. е. увеличивая концентрацию полимера в системе, мы, сохраняя состав фаз, будем непрерывно увеличивать относительное содержание конц. фазы.

Все точки «внутри» бинодали («под куполом») соответствуют распаду системы на две фазы, а вне его — гомогенной (однофазной) системе. Пунктирная кривая (спинодаль) отграничивает области абсолютно неустойчивых составов («внутри» спинодали) от метастабильных, где могут сосуществовать устойчивые микрофазы или происходят т. наз. гетерофазные флуктуации, вызывающие явления критич. опалесценции. Устойчивость микрофаз имеет не статич., а динамич. характер: это значит, что при концентрации полимера $\phi_1' < \phi_1 < \phi_1''$ в равновесии с r -ром находятся микрокапельки с концентрацией $\phi_2' < \phi_2 < \phi_2''$. Эти капельки возникают и исчезают (флуктуируют), но среднее их число или, точнее, средняя их объемная доля, остается неизменной.

Для простых жидких смесей левая и правая ветви бинодали и спинодали равноценны; в случае же полимеров приходится считаться с релаксационными явлениями. Фазовая диаграмма типа рис. 10 описывает равновесную в термодинамич. смысле ситуацию. Однако скорость установления равновесия «справа» и «слева», вследствие высокой вязкости r -ров полимеров, может различаться на несколько порядков. Интервал состояний между точками F'' и F' может соответствовать застеклованному r -ру. В этом случае термодинамически нестабильная (или метастабильная) система может оказаться абсолютно кинетически стабильной. То же, разумеется, будет относиться и ко всем состояниям правее точки F' .

Рассматриваемая фазовая диаграмма соответствует разделению на аморфные фазы. Если полимер кри-

сталлизующийся, возникают осложнения, к-рых мы здесь касаться не будем. Осложнения возникают и при полидисперсности, но их удается использовать в методич. плане (см. *Фракционирование*).

В области малых концентраций r -р имеет дискретную структуру типа изображенной на рис. 1, е: отдельные M . занимают неперекрывающиеся координационные сферы. Поэтому, следуя одному из основных постулатов термодинамики малых систем, для полного описания состояния разб. r -ра необходимо охарактеризовать это состояние двумя точками — A и C (рис. 11), первая из к-рых соответствует «большой» системе — r -ру в целом, а вторая — «малой» (одной координационной сфере с M).

При понижении темп-ры, если пренебречь незначительным термич. сжатием, изменение состояния раствора в целом должно описываться вертикальной прямой $A'B''B'$; в точке B' должно начаться, а в точке B'' — закончиться разделение на макроскопические фазы. Однако состояние малой системы будет меняться совсем иным образом, в соответствии с уравнением Флори, выражающим зависимость параметра набухания α от T (см. стр. 115). Это изменение показано на рис. 11 кривой CDE' ; после точки D начинается область отрицательных объемных эффектов ($\alpha < 1$), заканчивающаяся при пересечении бинодали (E'). Вопрос этот пока до конца не исследован, но все авторы сходятся на том, что ниже θ -точки характер кривой меняется; в математич. терминах это означает наличие особенности в точке D (излом, разрыв первой и второй производных и др.).

Внутримолекулярное взаимодействие звеньев или статистич. элементов цепи описывается такой же функцией, как и межмолекулярное. Поэтому на участке $E'E''$ внутри координационной сферы должны разыграться примерно такие же события, как для большой системы на участке $B'B''$. При темп-ре T_2 , когда r -р в целом еще вполне стабилен, путь малой системы пересечет спинодаль, и M . полностью утратит устойчивость. Но т. к. разделение на фазы в обычном смысле при этом не происходит, то единственное, что может сделать M . — это выпасть «на себя», по полной аналогии с поведением нерастворимых блоков при образовании молекулярной мицеллы. Это и есть переход клубок — глобула, резкость к-рого должна увеличиваться с увеличением гибкости.

Линия перехода на рис. 11 ($E''FG$) оборвана в точке G ; далее дан пунктир с вопросительным знаком. Этим условно обозначены следующие обстоятельства:

1. Априори невозможно сказать, при какой степени компактности глобулы переход остановится. Можно лишь предполагать, что плотность глобул очень гибкоцепных полимеров типа алкилполисилоксанов практически совпадает с «сухой» макроскопич. плотностью, а «выпавшие на себя» M . жесткоцепных полимеров типа поли- β -винилнафталина (их можно называть глобулами лишь с оговорками) содержат лишь ок. 10% собственно полимера.

2. Пока трудно сказать что-либо определенное об обратном переходе, но есть основания полагать, что он не является полным обращением прямого перехода, т. е. будет иметь место гистерезис. Это значит, что для возвращения из точки G на какую-нибудь точку линии CD требуется либо существенное повышение

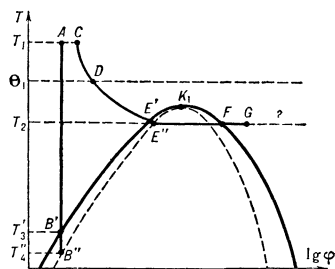


Рис. 11. К теории перехода клубок — глобула; все пояснения в тексте.

темп-ры, либо длительное время (время структурной релаксации), тем большее, чем выше мол. масса и чем больше гибкость M .

Еще один вариант анализа вопроса о термодинамич. природе перехода клубок — глобула связан с моделированием этого перехода на электронно-вычислительной машине. При этом в программу вводятся сведения о нек-ром ансамбле цепочек с определенным характером взаимодействия между звеньями, характеризуемому функцией, к-рая далее обозначена m . Переход от отталкивания к притяжению между звеньями (происходящий в точке D на рис. 11) приводит к уменьшению средних размеров цепочки, соответствующему уменьшению параметра набухания α с темп-рой и увеличению m . Можно, далее, построить распределение размеров M в зависимости от значения m (рис. 12).

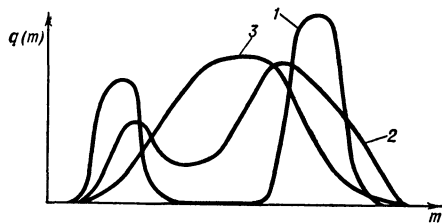


Рис. 12. Схема статистико-механического анализа природы конформационного перехода ниже Θ -температуры; m — функция взаимодействия звеньев, $q(m)$ — функция распределения макромолекул по числу внутримолекулярных контактов; малым m соответствует конформация клубка, большим — глобулярная конформация: 1 — очень гибкие макромолекулы (резкий переход по принципу «все или ничего»), 2 — макромолекулы средней жесткости (слабо выраженный переход); 3 — жесткие макромолекулы (отсутствие перехода).

Если кривая распределения размеров распадается на два независимых максимума, разделенных «пустым» диапазоном m , можно говорить о двух различных фазах, в к-рых может существовать M . Аналогичный подход возможен при анализе др. причин возникновения компактных вторичных структур.

Переходы типа спираль — клубок. Более разработана, хотя и не может быть сведена к простому пересечению кривой фазового равновесия, теория переходов линейно-упорядоченных систем, напр. спираль — клубок. Независимо от используемых здесь различных математич. формализмов, суть всех теорий сводится к прямому учету взаимодействия соседних элементов в духе теории ферромагнетизма Изинга (для перехода от порядка к беспорядку элементарные магнитики должны разориентироваться, однако положение произвольно выбранного магнитика зависит от состояния его соседей, и он не может повернуться без поворота его ближайших соседей). В случае α -спирали стабилизация витков обеспечивается образованием водородных связей между каждым первым и четвертым звеньями. При этом каждая скелетная пептидная группа — CONH — является одновременно донором и акцептором, т. е. фиксируется двумя водородными связями. Произвольно выбранный спиральный участок цепи может быть переведен в неупорядоченное состояние лишь при одновременном распаде всех водородных связей, ограничивающих подвижность каждого витка.

Для количественного статистико-механич. описания этого одновременного распада водородных связей и соответственно исчезновения упорядоченных витков вводится представление о параметре кооперативности σ . Наглядно, хотя и не очень строго, физич. сущность σ м. б. понята из след. соображений. По существу, в кооперативной системе типа α -спирали наиболее жестко реализуется принцип кор-

реляции состояний соседних звеньев. Можно говорить поэтому о некоторой корреляционной области, включающей конечное количество звеньев, кинетически независимой по отношению к соседним таким же областям.

По аналогии с сегментом (при определении к-рого корреляции состояния соседних звеньев сводили только к их ориентациям в пространстве) можно считать такую корреляционную область основной кинетич. единицей, определяющей процесс структурного превращения. Другое определение: корреляционная область представляет собой ту минимальную последовательность звеньев (связей, витков и др.), к-рая при структурном превращении как целое переходит из упорядоченного (спираль) в неупорядоченное состояние. Значение σ определяет размеры этой последовательности и поэтому имеет смысл нек-рой меры ее степени полимеризации. С др. стороны, σ должно непосредственно зависеть от энергии взаимодействия соседних звеньев. Соответственно, если F — свободная энергия «иницирования связанного участка», определяемая понижением энтропии при жестком ограничении конформации последовательности двух звеньев (т. е. мера взаимодействия ближайших соседей), то σ определяется как константа равновесия для реакции образования одного разрыва в последовательности водородных (или иных) связей:

$$\sigma = \exp(-F/kT) \quad (26)$$

Можно, далее, показать, что в температурной области перехода средние числа последовательностей мономерных единиц в находящих между собой в равновесии жестких и неупорядоченных участках (т. е. степень полимеризации корреляционной области) примерно равны:

$$\nu_{\text{жк}} \approx \nu_{\text{св}} = \bar{\nu} \approx \sigma^{-1/2} \quad (27)$$

Представим себе, что мы наблюдаем за переходом спираль — клубок и можем определить константу равновесия этого перехода (к-рый растянут по темп-ре). Эта константа равна отношению числа упорядоченных и неупорядоченных корреляционных областей и выражается обычной ϕ -лой

$$k_p = \exp(-H/kT) \quad (28)$$

Энергия активации H , находящаяся из аррениусовского построения, «не понимает», к молю каких элементов она относится; согласно данному определению, это должен быть «моль» корреляционных областей. Если, с другой стороны, известна энергия, приходящаяся на разрыв одной «независимой» водородной связи, откуда можно определить энергию освобождения одного звена ΔH , то $\bar{\nu}$ приближенно выразится как

$$\bar{\nu} \approx H/\Delta H \quad (29)$$

Более строго σ найдется при измерении интервала плавления (см. рис. 13) ΔT :

$$\Delta T = 2 \sqrt{\sigma} kT_{\text{пл}}^2 / |\Delta H| \quad (30)$$

Эта ϕ -ла верна при $\sigma \ll 1$; отношение $\frac{|\Delta H|}{\sqrt{\sigma}}$ в (30) соответствует H в (28).

Как явствует из рис. 13, для экспериментального определения σ достаточно измерить температурную зависимость в области перехода любого структурно-чувствительного параметра (X на рисунке), зависящего от соотношения упорядоченных и неупорядоченных участков M . В случае α -спирали это м. б. ротационно-оптич. характеристики, спектральные или конформационные, напр. $[\eta]$. Значение σ можно определить и вариацией растворителя. Дело в том, что, по полной

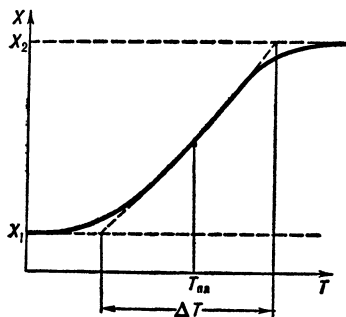


Рис. 13. К определению параметра кооперативности по ширине интервала плавления. Обычно кривая перехода имеет S-образную форму; за $T_{пл}$ принимается точка перегиба; X — любой конформационно-чувствительный параметр; X_1 соответствует упорядоченному, X_2 — неупорядоченному состоянию макромолекулы.

аналогии с классич. выражением для понижения темп-ры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем, понижение температуры перехода вследствие специфического взаимодействия растворителя с М. дается ф-лой:

$$T_{пл} = T_{пл}^0 \left(1 + \frac{kT_{пл}^0}{\Delta H} K a' \right) \quad (31)$$

где индекс «0» соответствует переходу в отсутствие специфич. взаимодействия, a' — активность растворителя, взаимодействующего с М. (это м. б. смешанный растворитель; тогда a' относится лишь к его «эффективному» компоненту, константа связывания к-рого с М. равна K). Обычно $\Delta H < 0$.

Очень схематично изложенные здесь принципы отнюдь не ограничиваются линейно-упорядоченными формами вторичных молекулярных структур и применимы к любым переходам, напр. сшитый клубок (пространственно-сетчатая структура) — подвижный клубок (переход 1—2 на рис. 8) или подвижный клубок — ионизованный клубок (переход 3—4 на рис. 8, к-рому соответствует переход от кривой 3 к кривой 4 на рис. 9; здесь кооперативный характер носит ионизация звеньев метакриловой к-ты по достижении «критич.» концентрации диметилформамида). Кооперативными участками (корреляционными областями) здесь м. б. уже ассоциации далеких вдоль цепи звеньев, образующих некие локальные элементы структуры «вулканизованной» М. (сравни рис. 1,6; 4 таких участка).

Расматриваемые переходы происходят в тем менее широком интервале темп-р, чем больше кооперативность системы. Сам по себе факт существования температурного интервала перехода еще не дает основания подвергать сомнению фазовую природу конформационных превращений. Теоретически кристаллизация в одномерных системах невозможна. Однако даже в случае «линейно-кристаллических» систем следует помнить, что у спирали или кросс- β -формы есть протяженность в трех измерениях. Истинным критерием природы перехода является его «конформационная прерывность» (в смысле рис. 12), к-рая никак не противоречит модифицированному правилу фаз Гиббса.

Влияние внешней силы на переходы в макромолекулах. Интересной особенностью конформационных переходов, наиболее ярко проявляющейся в случае линейно-упорядоченных систем, является выраженная зависимость темп-ры перехода $T_{пл}$ (безотносительно к тому, в какой степени оправдан термин «плавление», следующий из индекса) от внешней нагрузки. По существу, здесь реализуется принцип Ле Шателье — Вант-Гоффа. В строгой форме его можно записать в виде ур-ния равновесия фаз типа Клапейрона — Клаузиуса, в к-ром, по сравнению с обычными трехмерными системами, объем заменен на длину, а давление — на растяжение:

$$\partial(f/T)/\partial(1/T) = \Delta H/\Delta L \quad (32)$$

где f — растягивающая сила, ΔL и ΔH соответственно изменение длины и энтальпии при переходе. Детализированный расчет приводит к зависимости между

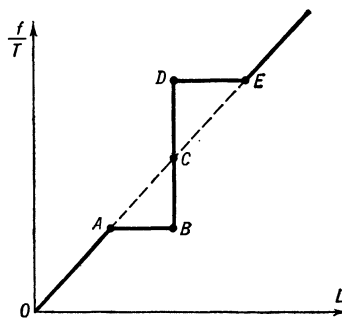


Рис. 14. К теории перехода спираль — клубок под нагрузкой; f — растягивающая сила, T — темп-ра, L — длина.

длиной L , $T_{пл}$ и f типа изображенной на рис. 14. На участке OA достигается темп-ра плавления («кристаллизации»), соответствующая заданной силе и длине. В точке B кристаллизация завершается. Соответственно, увеличение f в растягиваемой упорядоченной системе сверх критического значения f/T дестабилизирует систему, а ниже — стабилизирует, повышает $T_{пл}$. Участок «дестабилизации» (BCD) соответствует переходу в другую упорядоченную форму через «расплав», т. е. неупорядоченную форму. В этой области f/T растяжение понижает $T_{пл}$. В точке D возникает новая устойчивая форма, и теперь растяжение снова повышает $T_{пл}$. Суть этого наглядно иллюстрируется примером с переходом α -спираль — клубок — β -форма (второе «линейно-упорядоченное» состояние полипептидной цепи).

Здесь (рис. 15) непосредственно показано приложение принципа Ле Шателье. Устойчивость системы (к-рую можно характеризовать конформационной энтропией) определяется тенденцией М. к сокращению или удлинению в результате перехода из одной формы («фазы») в другую.

Если при переходе спираль — клубок $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ клубка меньше длины спирали, то растяжение, препятствующее сокращению длины, повышает $T_{пл}$ (участок OA рис. 14). Вытянутая β -форма существенно длиннее α -формы. Но между ними лежит область неупорядоченных состояний (рис. 15, δ), где $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ клубка больше длины спирали. Поэтому растяжение, способствующее увеличению длины, понижает $T_{пл}$. (Можно также говорить, что растяжение позволяет преодолеть систему кооперативных водородных связей между витками.) Так будет, пока система не перейдет во вторую устойчивую форму с большей длиной. Дальнейшее растяжение должно опять стабилизировать упорядоченную фазу.

Очень важно, что подобное рассмотрение в равной мере приложимо как к отдельным М., так и к макроскопически ориентированным системам (в последнем

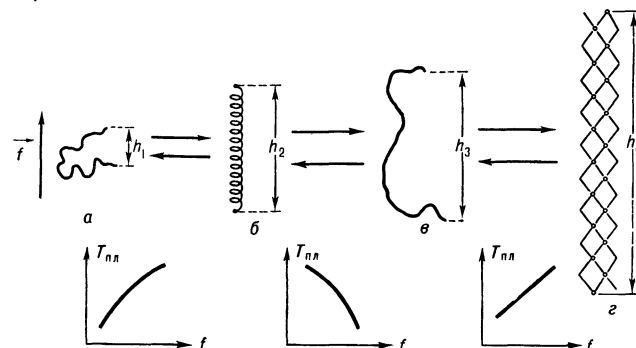


Рис. 15. Схема, поясняющая влияние нагрузки на конформационные переходы. Слева указано направление растяжения. На каждом участке (ab , bc , cd) растяжение стабилизирует конформацию с большей длиной: a — сильно свернутый клубок, b — α -спираль, c — растянутый клубок, d — антипараллельная β -форма (белые кружки соответствуют межцепным водородным связям). Снизу показаны зависимости $T_{пл}$ от f на участках ab , bc и cd .

случае понятия «фаза», «кристаллизация», «плавление» могут употребляться безоговорочно). На опыте существование фазовых равновесий, обусловленных конформационными переходами под действием внешней силы, подтверждено как для макроскопич. систем, так и для отдельных М. В последнем случае растягивающая сила м. б. генерирована гидродинамич. полем, электрически (в полиэлектролитах или М. с очень большими дипольными моментами) и др. В случае М. с «вулканизационной» или «конденсационной» вторичной структурой гидродинамич. поле должно понижать стабильность этой структуры, чему также имеются экспериментальные подтверждения.

Преобразование химической энергии в механическую

Если изменение химич. характеристик среды, в к-рой находится дифильная или амфифильная М. (т. е. изменение рН, ионной силы, окислительно-восстановительного потенциала и др.), приводит к изменению ее конформации и соответственно размеров, то вызванное внешней силой изменение размеров приводит к соответствующему изменению химич. характеристик среды. Этот термодинамич. принцип, устанавливающий существование обратных связей между размерами и конформацией М., внешними и внутренними напряжениями, соответственно воздействующими на М. или развивающимися в ней, и химич. характеристиками среды, был впервые сформулирован В. и Г. Кунами и назван ими **т е й н о х и м и ч е с к и м п р и н ц и п о м**.

Проще всего тейнохимич. принцип реализуется на полиэлектролитах. В условиях сильной ионизации происходит полиэлектролитное набухание М., при к-ром ее линейные размеры могут увеличиться в несколько раз. Источником этого набухания является кулоново дальное действие: электростатич. отталкивание одноименно заряженных и далеко (если считать вдоль цепи) расположенных звеньев. Примером такого набухания является резкое увеличение размеров М. сополимера метилметакрилата и метакриловой к-ты, изображенное на рис. 8 и 9 (переход 3—4). В водной среде, где ионизация несравненно сильнее, чем в диметилформамиде, такие переходы выражены гораздо резче.

Если объединить М. полиэлектролита в слабо спитую пленку или волокно, они будут претерпевать макроскопич. изменения размеров, повторяющие изменения размеров отдельных М. при ионизации и деионизации. На этом основано действие химич. машины, так наз. «рН - м у с к у л а». Если к растянутому волокну подвесить груз, а затем деионизовать образующие волокно М., то волокно сократится (М. свернутся в обычные клубки) и поднимет груз. Разумеется, существует нек-рый предел, за к-рым волокно уже не способно поднять груз. Это означает, что под действием внешней нагрузки, даже в условиях, благоприятствующих сокращению, сокращение не произойдет.

Соответственно, если нагрузить сокращенное волокно таким «сверхкритическим» грузом, оно растянется и при этом как бы выжмет из себя нейтрализующие его противоионы, к-рые перейдут в омывающий волокно р-р.

Простые опыты такого рода не только позволили построить первую химич. машину, но и помогли понять механизм возникновения обратных связей на уровне изолированных М. По-видимому, возникновение таких (отрицательных) обратных связей сыграло решающую роль в эволюции жизни на земле. В технич. плане реализация тейнохимич. принципа сулит в будущем создание саморегулирующихся смешанных механо-каталитич. систем, способных производить энергию и «попутно» регулировать химич. процессы. Заметим, что на прямое превращение химич. энергии в механическую способны только полимеры.

Тейнохимич. принцип м. б. распространен на любую форму химич. активности М., включая и каталитическую. Действительно, в образовании третичной структуры макромолекул биополимеров участвуют силы различной природы, весьма чувствительные к изменению внешней среды. В частности, электрохимич. характеристики этой среды могут стабилизировать или дестабилизировать третичную структуру белков по полной аналогии с тем, как они могут вызывать разворачивание или сворачивание молекул полиэлектролитов.

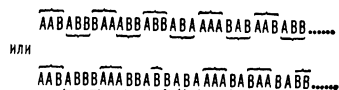
Ввиду непрерывности третичной структуры даже локальные конформационные изменения на одном участке белковой М., передаваясь и распространяясь по М., могут вызвать локальные же конформационные превращения, затрагивающие центр ферментативной активности. Т. обр., механическое воздействие может «включать» или «выключать» каталитич. центр М. Но этот центр, в свою очередь, будучи включенным, может менять электрохимич. свойства среды (за счет продуктов реакции; напомним, что все макромолекулы биополимеров — полиэлектролиты). Можно представить себе ситуацию, когда продукты реакции таким образом меняют рН, что активная макромолекула деформируется и утрачивает тем самым активность; здесь даже не требуется внешнее поле. После удаления продуктов реакции М. возвращается в исходное состояние, центр снова включается, и начинается новый цикл.

Макромолекулы и информация. Молекулярная кибернетика

Способность к реализации обратной связи — не единственное «кибернетич.» свойство М. Не только высокоорганизованные М. нуклеиновых к-т являются носителями и передатчиками сложнейшей (наследственной) информации; по существу, любая М. уже является информационной системой. Действительно, если обратиться к табл. 1, видно, что сам факт существования различных конфигураций цепи, при одном и том же числе повторяющихся звеньев, делает цепи различимыми. В принципе, атактич. линейная М. со степенью полимеризации n может существовать в 2^{n-1} стереоизомерных формах, или конфигурациях. По аналогии с кодом Морзе, комбинации конфигураций в диадах, триадах, тетрадах и т. п. вида



играют роль знаков. [Для простоты рассматривается виниловая цепь с двумя возможными конфигурациями соседей — изо- (I) и синдио- (C)]. Совершенно аналогичным образом «текст» м. б. записан на цепи бинарного сополимера, состоящего из звеньев А и В:



Не трудно понять, что конфигурация цепи, ее первичная структура есть не что иное, как информация о всех ее возможных конформациях, включая вторичные структуры; о способности цепей к образованию тех или иных надмолекулярных структур; об условиях, в каких образуются эти структуры, а значит и о достижимых физических и, в частности, механич. свойствах полимера и др. Чем детализированнее первичная структура, т. е. чем сложнее сополимер, тем более однозначную информацию его М. несут. При этом нет необходимости стремиться к увеличению числа «знаков»: даже наследственные признаки человека коди-

рутся примерно 20 знаками (соответствующими примерно 18 аминокислотам, из к-рых состоят все белки; на деталях, связанных с вырождением кода, мы здесь не останавливаемся), составленными из комбинаций четырех типов звеньев в цепях дезоксирибонуклеиновой и рибонуклеиновой к-т.

Молекулярная кибернетика вполне утвердила себя как реально существующая ветвь науки о полимерах, возникающая на стыке химии, физики, молекулярной биологии и «обычной» кибернетики. Основные задачи молекулярной кибернетики — изучение способов «записи» свойств полимера при синтезе М., физико-химич. процессов передачи этой записи (реализации информации), разработка методов «прочтения» записи, использование «текстов» для разработки рациональной технологии и т. п. Правильное прочтение информации о структуре, записанной на М., служит разработке оптимальной технологии; неправильное — как всякая дезинформация — приводит к «антитехнологии».

Лит.: Волькенштейн М. В., Конфигурационная статистика полимерных цепей, М.—Л., 1959; его же, Молекулы и жизнь, М., 1965; Вреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л., Физика и химия макромолекул, М.—Л., 1965; Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я., Структура макромолекул в растворах, М., 1964; Моравец Г., Макромолекулы в растворе, пер. с англ., М., 1967; Бирштейн Т. М., Птицын О. Б., Конформации макромолекул, М., 1964; Hill T., Thermodynamics of small systems, pt. 1—2, N. Y.—Amst., 1963—64; Джейл Ф. Х., Полимерные монокристаллы, пер. с англ., Л., 1968; Флори П., Статистическая механика цепных молекул, пер. с англ., М., 1971; Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, 2 изд., М., 1967; Френкель С. Я., Ельшиевич Г. К., Павлов Ю. Н., в сб.: Успехи химии и физики полимеров, М., 1970, с. 87.

С. Я. Френкель.

МАКРОПОРИСТЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ — см. Пористые ионообменные смолы.

МАКРОРАДИКАЛЫ (macroradicals, Makroradikale, macroradicaux) — макромолекулы, обладающие неспаренным электроном на внешней (валентной) орбитали. Различают свободные (нейтральные) М. (\dot{R}) и заряженные — анион-радикал (R^{\ominus}) и катион-радикал (R^{\oplus}). Поскольку М. — парамагнитные частицы, то наиболее прямым методом их обнаружения, изучения природы, структуры и количественного анализа является *электронный парамагнитный резонанс* (ЭПР). Для идентификации М. особое значение имеет анализ сверхтонкой структуры спектров ЭПР, возникающей в результате взаимодействия неспаренного электрона с окружающими ядрами, имеющими собственные магнитные моменты (1H , 2D , ^{13}C , ^{14}N и др.) и расположенными в α -, β - и γ -положениях по отношению к неспаренному электрону. М. изучают также оптич. методами по спектрам поглощения в УФ-, видимой и ИК-областях. По сравнению с макромолекулами, поглощение М. сдвинуто в длинноволновую область спектра. Иногда М. исследуют с помощью акцепторов радикалов, радиоактивных добавок, путем инициирования привитой сополимеризации.

М. образуются при *деструкции* полимеров в результате разрыва химических связей в главной или боковых цепях макромолекул, при *радикальной полимеризации*, при взаимодействии макромолекул со свободными радикалами примесей, в реакциях гидрирования и т. д.

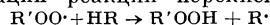
Природа и структура М., образующихся в полимерах при действии ионизирующих излучений, определяются химич. строением макромолекул, изотопным составом полимера, темп-рой, дозой излучения и др. При низкотемпературном радиолизе в большинстве полимеров возникают преимущественно алкильные М. со свободной валентностью, локализованной на атоме углерода в середине полимерной цепи, напр. М. строения $\sim CH_2\dot{C}HCH_2\sim$ в полиэтилене. В этих условиях образуются также аллильные М., ион-радикалы и радикальные пары.

При 77 К радиационно-химич. выходы (G) М. лежат в пределах от 0,1 до 6 (G — число М. на 100 эв поглощенной энергии). Так, для полиэтилена $G = 5,8$, для поли- ϵ -капролактама $\sim 2,4$, для ДНК $\sim 1-2$, для политетрафторэтилена $\sim 0,2$. Значение G зависит от изотопного состава полимера: для дейтерополиэтилена и дейтерополипропилена G в ~ 2 раза меньше, чем для соответствующих «обычных» полимеров. Для синтетич. полимеров при низких темп-рах G больше, чем при высоких. Для нек-рых природных полимеров наблюдается обратная зависимость. Для белков G при 300 К в ~ 2 раза больше, чем при 77 К.

При нагревании М. вступают в реакции присоединения, замещения, изомеризации, рекомбинации и диспропорционирования. Термич. устойчивость М. зависит от их структуры, фазового состояния полимера, строения макромолекул и др. В кристаллич. фазе полимера М. более устойчивы, чем в аморфной. Кинетика гибели М. при нагревании в области низких темп-р имеет т. наз. «ступенчатый» характер, а при высоких темп-рах описывается ур-нием второго порядка. При нагревании наблюдается превращение активных М. в более стабильные. Эффективная энергия активации рекомбинации и превращений М. лежит в пределах 21—251 *кдж/моль* (5—60 *ккал/моль*). Рекомбинация и превращение М. связывают с перемещением М. по механизму миграции свободной валентности или по механизму диффузии.

При действии видимого и УФ-света М. претерпевают различные превращения. Заряженные М. погибают или превращаются в нейтральные М. Аллильные М. ($\lambda_{\max} = 255$ нм) в полиэтилене и полипропилене превращаются в алкильные ($\lambda_{\max} = 215$ нм). При действии света М. вступают в реакции замещения, изомеризации, рекомбинации и диссоциации. Кинетика фотохимич. превращений М. описывается ур-ниями первого и второго порядка. Эффективная энергия активации таких превращений аллильных и перекисных М. в полипропилене и политетрафторэтилене составляет 0—12,6 *кдж/моль* (0—3 *ккал/моль*).

М. играют определяющую роль в реакциях полимеризации, при модифицировании полимеров и их разрушении в процессе эксплуатации. В нек-рых полимерах М. легко присоединяют кислород: эффективная энергия активации и предэкспонента реакции окисления составляют соответственно 12,6—33,5 *кдж/моль* (3—8 *ккал/моль*) и 10^{-15} — 10^{-17} *см³/сек*. Эффективная энергия активации реакции перекисных М.



составляет 41,9—62,8 *кдж/моль* (10—15 *ккал/моль*). В результате реакций перекисных М. на воздухе в полимерах образуются кислородсодержащие группы. Так, в полиэтилене при гибели 1 алкильного М. образуются 5 гидроксильных и 12 карбоксильных групп.

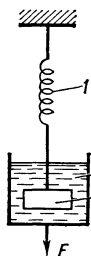
Образование и превращения М. под действием света лежат в основе процессов *старения* полимеров. УФ-свет вызывает различные реакции перекисных М. даже при низких темп-рах. Так, в политетрафторэтилене М.

$\sim CF_2CF(\dot{O}_2)CF_2 \sim$ термически устойчивы при темп-рах до 470 К, а при УФ-облучении диссоциируют с разрывом цепи и образованием М. $\sim CF_2\dot{C}F_2$ при 77 К.

М., образующиеся в полимерах при действии ионизирующих излучений, в значительной степени ответственны за радиационно-химич. превращения полимеров — сшивание, деструкцию, образование химич. ненасыщенных групп, окисление и др. Реакции М. с мономерами используются для модифицирования полимеров.

Лит.: ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, М., 1972; Бутягин П. Ю. [и др.], Усп. хим., 38, в. 4, 593 (1969); Бучаченко А. Л., Лебедев Я. С., Нейман М. Б., в сб.: Успехи химии и физики полимеров, М., 1970, с. 409; Багдасарьян Х. С., Теория радикальной полимеризации, 2 изд., М., 1966; Campbell D., J. Polymer. Sci, D4, 91 (1970).
В. К. Милычук.

МАКСВЕЛЛА МОДЕЛЬ (Maxwell model, Maxwell'sches Modell, modèle de Maxwell) — простейшая механич. модель упруговязкой жидкости (см. *Реология*), при течении к-рой накапливаются упругие (обратимые) деформации; состоит (рисунок) из последовательно соединенных пружины с жесткостью k и демфера, при движении поршня в к-ром возникает сопротивление $r\dot{x}$ (r — коэфф. вязкого сопротивления; \dot{x} — скорость смещения поршня относительно окружающей жидкости). Связь между действующей на М. м. силой F и смещением поршня в демфере x выража-



Модель Максвелла: 1 — пружина; 2 — цилиндр с вязкой жидкостью; 3 — поршень.

ется уравнением $\frac{\dot{F}}{k} + \frac{F}{r} = \dot{x}$. Если смещение поршня принять как характеристику деформации γ , а вместо силы использовать напряжение τ , то это уравнение принимает форму

$$\frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{\tau}{\eta} = \dot{\gamma}$$

где G — модуль упругости; η — вязкость среды. Это ур-ние описывает поведение среды «в точке». Переход от ур-ния модели к математич. описанию поведения реальных тел осуществляется методами механики сплошной среды на основании ур-ния равновесия элемента среды, записанного для напряжений, а напряжения связываются с деформациями с помощью ур-ния М. м. При задании постоянной деформации $\gamma = \text{const}$ напряжение в М. м. изменяется во времени (релаксирует) по закону $\tau/\tau_0 = e^{-t/\theta}$, где τ_0 — значение τ в момент времени $t = 0$; $\theta = \eta/G$ — константа материала, наз. временем релаксации. При произвольном изменении скорости деформации $\dot{\gamma}(t)$ во времени зависимость $\tau(t)$ для М. м. описывается ф-лой

$$\tau(t) = G \int_0^t \dot{\gamma}(t') \exp\left(-\frac{t-t'}{\theta}\right) dt'$$

М. м. позволяет предсказать существование частотной зависимости динамич. модуля, но не описывает запаздывания в развитии *ползучести*, ибо при приложении напряжения $\tau = \tau_0 = \text{const}$ М. м. ведет себя как вязкая жидкость, в к-рой сохраняется постоянная обратимая компонента деформации $\gamma = \tau_0/G$. Особенности поведения М. м. зависят от соотношения параметра θ , имеющего смысл внутреннего масштаба времени материала, и длительности экспериментальной шкалы времени t^* . Если $t^* \gg \theta$, М. м. ведет себя как жидкость с вязкостью η , если $t^* \ll \theta$ — оказывается аналогичной твердому упругому телу.

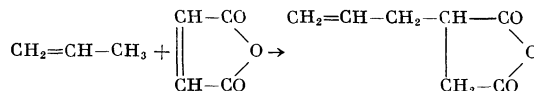
М. м., как и *Кельвина модель*, используется для построения обобщенной теории линейной вязкоупругости, описывающей поведение тел, механич. свойства к-рых характеризуются не одним, а набором (спектром) времен релаксации. Эта теория позволяет приблизиться к описанию свойств реальных полимерных тел, однако она не учитывает зависимость самих времен релаксации от условий деформирования, обуславливающую разнообразие нелинейные эффекты (см. *Реология*). Тем не менее простейшая М. м. полезна для качественного анализа релаксационных свойств вязкоупругих жидкостей, т. к. она отражает нек-рые принципиальные особенности их поведения. А. Я. Малжик.

МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ (polymers and copolymers of maleic anhydride, Polymere und Kopolymere von Maleinsäureanhydrid, polymères et copolymères d' anhydride maléique).

Малеиновый ангидрид, ангидрид этилен-1,2-цис-дикарбоновой к-ты (М. а.) $\begin{matrix} \text{CH} & \text{CO} \\ \diagdown & \diagup \\ & \text{O} \\ \diagup & \diagdown \\ \text{CH} & \text{CO} \end{matrix}$ — бесцветные кри-

сталлы; плотность (тв.) $1,48 \text{ г/см}^3$; т. пл. $52,8^\circ \text{C}$; т. кип. $199,9^\circ \text{C}$; теплота плавления $11,5 \text{ Мдж/кмоль}$ ($2,75 \text{ ккал/моль}$); теплота испарения $43,96 \text{ Мдж/кмоль}$ ($10,5 \text{ ккал/моль}$); теплота нейтрализации $126,9 \text{ Мдж/кмоль}$ ($30,32 \text{ ккал/моль}$). М. а. смешивается с диоксаном; хорошо растворяется в ацетоне (70%), этилацетате (53%), хлороформе (34%), бензоле (33%), ограниченно — в CCl_4 (0,6%).

М. а. — чрезвычайно реакционноспособное соединение. При смешении с водой и спиртами образуются соответственно малеиновая к-та и диалкилмалеинаты; при взаимодействии в мягких условиях с сопряженными диенами — циклич. аддукты типа ангидридов циклогександикарбоновых к-т. При действии на М. а. аммиака и аминов образуются соответственно аспарагиновая к-та $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ и ее N-алкиламещенные. При высоких темп-рах М. а. взаимодействует с алкилбензолами (напр., с толуолом) и несопряженными ненасыщенными соединениями, содержащими метильные или метиленовые группы при кратной связи, напр.:



При поликонденсации М. а. с гликолями образуются ненасыщенные олигоэфир (см. *Полиалкиленгликоль-малеинаты и полиалкиленгликольфумараты*); сам М. а. и эвтектич. (низкоплавкие) смеси его с ангидридами др. карбоновых к-т служат отвердителями *эпоксидных смол*. Полимеризация М. а. осложняется стерич. затруднениями при образовании активированного комплекса в акте роста цепи, что характерно для всех 1,2-дизамещенных этиленов.

М. а. сополимеризуется со многими мономерами в присутствии перекисей и др. свободнорадикальных инициаторов, обнаруживая сильную тенденцию к чередованию звеньев (см. таблицу).

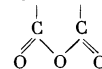
Константы сополимеризации малеинового ангидрида (r_1) с другими мономерами (r_2)

Сономер	r_1	r_2
Метилакрилат	0,02	$2,8 \pm 0,05$
Метилметакрилат	0,03	$3,5$
Стирол	0	$0,01$
Винилацетат	0,01	$0,072 \pm 0,04$

В ряде случаев при смешении М. а. с сомономерами, напр. со стиролом (1 : 1), наблюдается образование *комплексов с переносом заряда*. В таких системах обычно образуются сополимеры с регулярным чередованием звеньев в цепи.

М. а. получают парофазным каталитич. окислением бензола или фурурола над V_2O_5 при $450-500^\circ \text{C}$. М. а. — основной продукт перегонки малеиновой, фумаровой (над P_2O_5) и яблочной к-т; он образуется также как побочный продукт при каталитич. окислении олефиновых и ароматич. углеводородов и их производных.

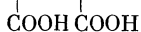
Полималеиновый ангидрид $[-\text{CH}-\text{CH}-]_n$ (П. а.) —



твердое аморфное вещество белого цвета. Мол. масса П. а., измеренная методом светорассеяния (для соответствующей полималеиновой к-ты), не пре-

вышает обычно 30 000. Темп-ра размягч. 320 °С (с разложением). П. а. хорошо растворим в воде (с образованием полималеиновой к-ты), хуже — в уксусном ангидриде, диоксане, низших спиртах, кетонах, эфирах и нитропарафинах; нерастворим в ароматич. углеводородах, большинство хлорсодержащих растворителей и в высших парафинах.

Продукт гидролиза П. а. — о л и м а л е и н о в а я к-та $[-CH-CN-]_n$ легко растворима в воде, ог-



раниченно набухает в бутаноле. Мононатриевая соль полималеиновой к-ты также растворима в воде. Полималеиновая к-та — полиэлектролит с большой плотностью зарядов, что обуславливает ее специфич. кислотные и вязкостные свойства, солевой эффект, а также влияние размера катиона титрующего р-ра на диссоциацию к-ты. Так, при потенциометрич. титровании полималеиновой к-ты стандартным р-ром NaOH титруется только половина карбоксильных групп, вероятно вследствие влияния электростатич. поля, препятствующего диссоциации более слабых (вторичных) кислотных групп.

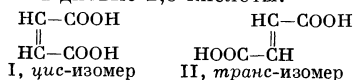
П. а. можно получить полимеризацией малеинового ангидрида в р-ре (напр., в уксусном ангидриде, диоксане) и в массе под действием γ -облучения (при 25—75 °С), а также в присутствии радикальных инициаторов, напр. перекиси бензоила. М. а. полимеризуется также в массе под давлением 2—4 Гн/м² (20 000—40 000 кгс/см²) и 100—170 °С.

М. а. можно использовать в качестве сшивающего агента при получении, напр., *поливинилспиртовых волокон*. П. а. используется для получения носителей ферментов (примером может служить система, в к-рой трипсин «вшит» в сетку из П. а.).

Лит.: Lang J. L., Pavelich W. A., Clague H. G., J. Polymer. Sci., 55, 531 (1961); и х же, там же, рт А, 1, № 4, 1123 (1963); Хэм Д., Сополимеризация, пер. с англ., М., 1971; Cardon A., Goethals E. J., J. Macromol. Sci., A5, № 6, 1021 (1971); Pledger H., [а. о.], там же, А5, № 8, 1339 (1971). Д. А. Топчиев.

МАЛЕИНОВОЙ И ФУМАРОВОЙ КИСЛОТ СОПОЛИМЕРЫ (copolymers of maleic and fumaric acids, Kopolymere von Malein- und Fumarsäure, copolymères des acides maléique et fumarique).

Малеиновая (I) и фумаровая (II) кислоты, цис- и транс-бутен-2-диовые 2,3-кислоты.



Малеиновая (М. к.) и фумаровая (Ф. к.) к-ты — бесцветные моноклинные призмы; т. пл. соответственно 131 и 287 °С (в запаянной ампуле); т. кип. 160 и 290 °С соответственно. М. к. легко растворима (в г на 100 г растворителя) в воде (78,8; 25 °С) и спирте (69,9; ~30 °С); трудно — в бензоле. Ф. к. плохо растворима в воде (0,69; 17 °С) и почти во всех органич. растворителях; лучше — в спирте (5,75; ~30 °С).

М. к. легко переходит в Ф. к. на свету или при нагревании выше 200 °С. Этот процесс протекает и при синтезе ненасыщенных полиэфирных смол на основе малеинового ангидрида, в результате чего существенно улучшаются свойства продуктов (большая активность Ф. к. при отверждении, лучшие физико-механич. свойства отвержденных продуктов; см. *Полиалкиленгликоль-малеинаты и полиалкиленгликольфумараты*). Ф. к. превращается в М. к. при УФ-облучении. При нагревании малеиновой и фумаровой к-т с Р₂О₅ образуется малеиновый ангидрид (ангидрид фумаровой к-ты неизвестен). Двойная связь в обеих к-тах легко восстанавливается, напр. амальгамой натрия, с образованием янтарной к-ты.

Малеиновая и фумаровая к-ты не полимеризуются из-за стерич. затруднений, связанных с наличием

в молекулах этих к-т объемистых COOH-групп в 1,2-положениях. Полималеиновая к-та м. б. получена только гидролизом полималеинового ангидрида (см. *Малеинового ангидрида полимеры и сополимеры*).

В пром-сти получают ангидрид М. к. Ф. к. можно получить кипячением 30—40%-ного водного р-ра М. к. с HCl. Обе к-ты получаются при нагревании яблочной к-ты.

Сополимеры. Малеиновая и фумаровая к-ты, а также их соли (калиевые, магниевые и др.) сополимеризуются в присутствии радикальных инициаторов, напр. перекиси бензоила, с рядом мономеров. Получены сополимеры М. к. с винилацетатом, акриламидом, стиролом, акрилонитрилом, метакриловой к-той, а также сополимеры Ф. к. с 2-метил-5-винилпиридином, акриловой к-той, стиролом, акрилонитрилом (см. таблицу). Содержание к-т в сополимерах не превышает 50%. Тенденция к чередованию звеньев особенно заметна при сополимеризации этих к-т со стиролом и винилацетатом.

Константы сополимеризации малеиновой и фумаровой кислот (r₁ с другими мономерами (r₂))

Сономер	Малеиновая к-та		Фумаровая к-та	
	r ₁	r ₂	r ₁	r ₂
Стирол	0	0,58 ± 0,05	0	0,49 ± 0,03
Винилацетат	0,030 ± 0,015	0,045 ± 0,015	—	—
Акрилонитрил	0	17,0 ± 0,5	0	15,5 ± 1,0

Сополимеры малеиновой и фумаровой к-т — как правило, светлые аморфные вещества невысокой мол. массы. Характеристич. вязкость их р-ров составляет обычно 0,1—0,5 дл/г. Сополимеры малеиновой и фумаровой к-т различаются по ряду свойств (напр., растворимости, вязкости). Сополимеры М. к. титруются как двухосновная к-та, сополимеры Ф. к. — как одноосновная к-та, что обусловлено различной пространственной конфигурацией карбоксильных групп в макромолекулах.

Лит.: Лебедев В. С. [и др.], Высокомолекулярная химия, 6, № 7, 1161 (1964); 6, № 7, 1174 (1964); 6, № 8, 1353 (1964); Эльсайд А. А., там же, А11, № 2, 282 (1969); Улбрихт J. [а. о.], Faserforschung und Textiltechnik, Н, 7, 16, 331 (1965); Топчиев Д. А. [и др.], Высокомолекулярная химия, 13Б, № 11, 821 (1971). Д. А. Топчиев.

МАРКА — ХУВИНКА УРАВНЕНИЕ — см. *Вязкость характеристическая*.

МАСЛА РАСТИТЕЛЬНЫЕ, жиры растительные (vegetable oils, Pflanzenöle, huiles végétales) — продукты, добываемые из семян и плодов растений и состоящие главным образом из смесей полных сложных эфиров (триглицеридов) общей ф-лы CH₂(OCOR')—CH(OCOR'')—CH₂(OCOR'''), где R', R'', R''' — одинаковые или различные алкилы.

М. р. имеют важное пищевое значение. Вместе с тем ок. 1/3 их мирового производства (в 1972 оно составляло 25 млн. т) используется для технич. целей. Это обусловлено гл. обр. способностью многих из них полимеризоваться («высыхать») в тонком слое с образованием прочных защитных покрытий (см. *Пленкообразующие вещества, Масляные лаки и эмали, Масляные краски, Олифы*), а также смазывающими, пластифицирующими и поверхностно-активными свойствами многих производных жирных к-т. В данной статье М. р. рассматриваются в аспекте, связанном с их применением в качестве пленкообразующих для лакокрасочных материалов. Наряду с М. р. нек-рое применение для этой цели находят обработанные жиры рыб и др. морских животных.

Триглицериды М. р. содержат преимущественно неразветвленные одноосновные насыщенные (C₆—C₂₄) и ненасыщенные (C₁₄—C₁₈) жирные к-ты с четным числом атомов углерода (табл. 1,2). Из насыщенных к-т в составе М. р. наиболее часто встречается пальмитиновая и стеариновая, из ненасыщенных — олеиновая, ли-

нолевая и линоленовая. В триглицеридах М. р. преобладают к-ты C_{18} , в триглицеридах жиров рыб и морских животных — к-ты C_{14} — C_{24} ; в последних присутствуют большие количества насыщенных к-т C_{14} — C_{18} и высоконенасыщенные жирные к-ты C_{20} — C_{24} , содержащиеся в молекуле 4—10 двойных связей. Помимо триглицеридов, в М. р. содержатся небольшие количества свободных жирных к-т (~1%), фосфатидов (до 2—3%), стериннов (0,5—1,5%), антиоксидантов (0,05—0,2%), незначительные количества витаминов, восков, красящих и слизистых веществ и др. Нек-рые М. р. содержат дубящие вещества, алкалоиды, эфирные масла и др.

Классификация. Общепринятой является классификация М. р. по их ненасыщенности (по одному числу) и, соответственно, способности к «высыханию» (см. табл. 1, 2): 1) высыхающие (иодное число >130); 2) полувсыхающие (90—130) и 3) невысыхающие (<90). В высыхающих М. р. содержатся значительные количества триглицеридов ненасыщенных жирных к-т с двумя и тремя двойными связями (линолевой, линоленовой, элеостеариновой). М. р. этой группы, в свою очередь, подразделяют на масла, содержащие к-ты с изолированными двойными связями (льняное, перилловое, конопляное, лаллеманциевое и др.) и с сопряженными двойными связями (тунговое, ойтисиковое, дегидрати-

рованное касторовое). В полувсыхающих и М. р. преобладают триглицериды к-т с одной или двумя изолированными двойными связями (олеиновой, линолевой). К этим маслам относятся маковое, подсолнечное, ореховое, соевое, хлопковое, кукурузное, талловое и др. Невсыхающие М. р. содержат большое количество триглицеридов насыщенных или мононенасыщенных к-т. Напр., насыщенные к-ты входят в состав кокосового и пальмоядрового, мононенасыщенные — в состав оливкового, арахисового и нек-рых др. масел. Невсыхающее касторовое масло, содержащее гл. обр. глицериды рицинолевой (12-оксиолеиновой) к-ты, обычно выделяют в особую группу; после дегидратации оно приобретает свойства высыхающего М. р.

Физические свойства. При комнатной темп-ре М. р. и жиры — жидкие, твердые или мазеобразные вещества; их консистенция определяется гл. обр. жирнокислотным составом. Продукты, в к-рых преобладают триглицериды ненасыщенных жирных к-т, при обычной темп-ре являются жидкостями. М. р. и жиры кипят только в высоком вакууме [остаточное давление < 133 мм/м² (< 10⁻³ мм рт. ст.)]. Нагревание М. р. до 300—350 °С при атмосферном давлении приводит к их разложению.

Таблица 1. Состав и свойства нек-рых растительных масел и жиров морских животных

Название продукта	Иодное число	Число омыления	Плотность при 15 °С, г/см ³	Показатель преломления n_D^{20}	Кислотный состав, % по массе							
					Насыщенные к-ты				Ненасыщенные к-ты C_{18}			
					Миристиновая C_{14}	Пальмитиновая C_{16}	Стеариновая C_{18}	Арахидиновая C_{20}	Олеиновая	Линолевая	Линоленовая	
В ы с ы х а ю щ и е м а с л а												
Дегидратированное касторовое	112—135	188—194	0,948—0,958	1,4820	—	—	3,0	—	3—9	до 86	3,0	
Конопляное	140—143	190—194	0,929	1,4517	—	—	4,5	—	14,0	65,0	16,0	
Лаллеманциевое	162	181—185	0,934	1,4517	—	—	6,5	—	—	93,5 ^a	—	
Льняное	170—204	191—195	0,933	1,4800	—	—	8—10	—	5—20	25—50	21—45	
Ойтисиковое	140—152	186—195	0,965	1,5140	—	—	17,0	—	6,0	—	77,0 ^б	
Перилловое	180—208	187—197	0,931	1,4815	—	—	6—8	—	14—20	12—18	65—70	
Тунговое	154—176	188—197	0,940	1,5200	—	—	3,7	1,2	—	10—15	~80 ^в	
П о л у в ы с ы х а ю щ и е м а с л а												
Подсолнечное	127—136	186—194	0,924	1,4680 (40 °С)	—	—	8—10	—	—	20—30	до 60	—
Соевое	120—141	188—195	0,928	1,4745	—	—	2,4—6,8	4,4—7,3	0,4—1,0	32,0—35,6	51,5—57,0	2—3
Талловое (жирнокислотная фракция) ^г	165—170	175—185	—	—	—	—	6—8	—	—	41—48	36—39	—
Хлопковое	103—111	194—196	0,920	1,4634 (40 °С)	0,3—0,5	—	20—22	2,0	0,1—0,6	30,5—35,2	41,7—44,0	—
Н е в ы с ы х а ю щ и е м а с л а												
Касторовое ^д	81—90	176—187	0,960—0,967	1,4771	—	—	3,0	—	—	3—9	2—3	3,0
Кокосовое ^е	8—10	246—268	0,925	1,4497 (40 °С)	16,5—20,0	4,3—7,5	0,8—5,0	—	—	2,0—10,3	1,0	—
Ж и р ы^{жк}												
Жир сельдей	148—185	189—193	0,923—0,933	1,4787	←—————24,0—————→				30,0	—	—	
Жир сардин	170—190	189—193	0,920—0,934	1,4763—1,4852	←—————22,0—————→				10,0	—	—	
Китовый жир	94—145	175—220	0,910—0,928	1,4630—1,4710 (40 °С)	9,2	15,6	1,9	0,6 ^з	—	—	—	
Тюлений жир	165—190	170—195	0,910—0,929	1,4710 (40 °С)	4,7	12,1	2,0	0,1 ^з	—	—	—	

^a Содержание линолевой и эруковой (C_{22}) к-т. ^б Линоленовая к-та. ^в Элеостеариновая к-та. ^г Фракция, выделяемая вакуум-рецификацией таллового «масла», к-рое получают из сульфатного мыла — побочного продукта производства целлюлозы из древесины хвойных пород сульфатным методом. ^д Содержит также 80—85% рицинолевой к-ты. ^е Содержит также 10,7—22,2% к-т C_6 — C_{10} (напроновая, каприловая, каприновая) и 45—51% лауриновой к-ты. ^ж Жир сельдей и сардин содержит соответственно 15 и 12% пальмитолеиновой к-ты, 19 и 22% к-т $C_{20}H_{2(20-x)}O_2$, 12 и 19% к-т $C_{22}H_{2(22-x)}O_2$ ($x=4-10$); тюлений и китовый жир — соответственно ненасыщенных к-т C_{14} —3,3 и 2,5%, C_{16} —19,2 и 13,9%, C_{18} —31,8 и 37,2%, C_{20} —12,9 и 12%, C_{22} —13,4 и 7,1%; ^з Содержание к-т C_{20} — C_{22} .

Таблица 2. Свойства важнейших жирных кислот, входящих в состав триглицеридов растительных масел и жиров животных

Название кислоты и ее brutto-формула	Число двойных связей	Темп-ра плавления, °С	Кислотное число	Иодное число
Насыщенные кислоты				
Лауриновая $C_{12}H_{24}O_2$	—	43,6	280,1	—
Миристиновая $C_{14}H_{28}O_2$	—	53,8	245,8	—
Пальмитиновая $C_{16}H_{32}O_2$	—	62,0	218,9	—
Стеариновая $C_{18}H_{36}O_2$	—	70,5	197,3	—
Ненасыщенные кислоты				
Пальмитолеиновая $C_{18}H_{34}O_2$	1	—	220,5	99,8
Олеиновая $C_{18}H_{34}O_2$	1	14,0	198,6	89,9
Линолевая $C_{18}H_{32}O_2$	2	9,5	200,1	181,0
Линоленовая $C_{18}H_{30}O_2$	3	—	201,5	273,5
Элеостеариновая $C_{18}H_{30}O_2$	3	48*	201,5	273,5
Клуванононовая $C_{22}H_{40}O_2$	5	—	170,4	384,4
Эруковая $C_{22}H_{42}O_2$	1	34	165,7	75,0
Замещенные ненасыщенные кислоты				
Рицинолевая $C_{18}H_{34}O_2$	1	4—5	188,0	85,1
Лигановая $C_{18}H_{32}O_2$	3	—	191,9	260,4

* Данные для α -изомера; для β -изомера 71 °С.

Все М. р. и жиры практически не растворимы в воде и образуют с ней эмульсии. Они легко поглощают многие газы (CO , CO_2 , N_2 , O_2 , H_2) и летучие продукты, выделяемые различными пахучими веществами. Растворители М. р. и жиров — эфир, бензол, бензин (за исключением касторового масла), сероуглерод, хлороформ, четыреххлористый углерод и др. хлорированные углеводороды. В низших спиртах растворяется только касторовое масло. Жидкие М. р. и жиры обычно легче растворяются в органич. растворителях, чем твердые.

Химические свойства. Гидролиз М. р. и жиров происходит при их нагревании (105—200 °С) с водой под давлением, а также при действии к-т, щелочей и ферментов. При этом образуются свободные жирные к-ты и глицерин. При омылении М. р. и жиров образуются соответствующие соли жирных к-т (мыла) и глицерин. На этой реакции основан промышленный способ получения мыл и сиккативов. Алкоголиз М. р. одноатомными спиртами (метиловым, этиловым) широко используют при исследовании жиров. Алкоголиз многоатомными спиртами, приводящий к образованию неполных эфиров, лежит в основе получения алкидных смол, маслорастворимых эмульгаторов и др.

Ацидолиз М. р. многоосновными к-тами применяют в произ-ве алкидных смол. Подобно алкоголизу, реакция обратима. Она идет при 240—260 °С в присутствии кислых катализаторов.

Гидрирование используют гл. обр. в производстве маргаринов. Более глубокого восстановления при 250—300 °С и давлениях 15—20 Mn/m^2 (150—200 $кгс/см^2$) приводит к образованию высших насыщенных и ненасыщенных первичных спиртов.

По двойным связям М. р. и жиров могут присоединяться галогены, галогеноводороды, серная к-та, родан, кислород, сера и др. Реакции присоединения галогенов и родана применяют в аналитич. целях для определения содержания в М. р. двойных связей.

Двойные связи могут перемещаться (изомеризация) и вступать в полимеризацию. Эти процессы имеют важное значение при хим. обработке (см. ниже) М. р. и жиров и их высыхании.

При высыхании М. р. поглощают кислород (10—30% от массы масла), в результате чего образуются гидроперекисные соединения и одновременно выделяются летучие продукты окисления. Распад гидроперекисей ведет к возникновению свободных радикалов,

инициирующих окислительную полимеризацию. Окисление протекает с индукционным периодом, к-рый связывают гл. обр. с присутствием в М. р. природных антиоксидантов. В процессе высыхания повышается вязкость, плотность, показатель преломления М. р.; слой масла превращается в мягкую пленку, к-рая постепенно затвердевает и теряет плавкость и растворимость вследствие образования «сшитого» полимера. Способность М. р. и жиров к высыханию возрастает с увеличением числа двойных связей в их молекулах. Однако очень большое число двойных связей (напр., в триглицеридах рыбьих жиров) приводит к быстрому старению покрытий. М. р., содержащие жирные к-ты с сопряженными двойными связями, высыхают быстрее и образуют более твердые пленки, чем М. р. с изолированными связями. Высыхание ускоряется под действием УФ-лучей, сиккативов, катализирующих разложение гидроперекисей, а также при нагревании.

Получение. М. р. и жиры получают из измельченных семян или из животных тканей экстракцией горячей водой, паром, органич. растворителями, прессованием (из семян) или комбинацией этих методов. В лакокрасочной пром-сти чаще применяют М. р., полученные горячим прессованием (выше 80 °С).

Присутствие в маслах природных примесей ухудшает качество лакокрасочных материалов (напр., антиоксиданты замедляют высыхание, фосфатиды — алкоголь). Для очистки (рафинации) М. р. и жиров, используемых в производстве этих материалов, применяется обычно комбинация трех методов: 1) обработка паром или горячей водой (т. наз. гидратация), в результате к-рой фосфатиды, белковые и слизистые вещества, поглощая воду, набухают, теряют способность растворяться в масле и выпадают в виде хлопьев, удаляемых фильтрацией; 2) обработка водными р-рами щелочей (щелочная рафинация); образующиеся при этом мыла обладают большой адсорбционной способностью и, оседая, увлекают фосфатиды, красящие вещества и др. примеси; 3) адсорбционная отбелка природными и искусственными отбельными порошками (преимущественно активированными глинами), адсорбирующими нежировые компоненты и слизистые вещества и одновременно обесцвечивающими М. р. Очищенные таким образом М. р. наз. лаковыми маслами. Улучшение пленкообразующих свойств М. р. и жиров м. б. достигнуто путем отделения плохо высыхающих глицеридов насыщенных и мононенасыщенных к-т. Основные методы отделения — кристаллизация (вымораживание), экстракция растворителями, высоковакуумная дистилляция.

Химическая обработка. Для улучшения качества покрытий, получаемых на основе маслосодержащих пленкообразующих, М. р. подвергают полимеризации, окислации, изомеризации, дегидратации, обработке серой (фактизации), переэтерификации, сополимеризации с ненасыщенными мономерами.

Термическая полимеризация — наиболее часто применяемый способ обработки высыхающих и полувсыхающих М. р., в результате к-рого уменьшается их ненасыщенность и возрастает вязкость и плотность. Процесс проводят в отсутствие кислорода при 280—300 °С (тунговое масло нагревают до 200—230 °С). Скорость полимеризации повышается с увеличением ненасыщенности М. р. и содержания в них к-т с сопряженными двойными связями. Катализаторы реакции — сера, двуокись серы, трехфтористый бор, соли никеля, кобальта, железа, металлический никель, антрахинон. Жирные к-ты взаимодействуют при полимеризации по реакции Дильса — Альдера (см. Диеновский синтез).

Полимеризованные М. р. применяют в качестве полуфабрикатов для изготовления олиф, лаков, полиграфических красок, линолеума; слабополимеризованные

масла — в производстве алкидных смол. При использовании полимеризованных М. р. улучшаются блеск, твердость, водо- и атмосферостойкость покрытий. Из этих М. р. выделяют т. наз. «димерные кислоты», представляющие собой смесь мономерных (C₁₈), димерных (C₃₆) и тримерных (C₅₄) к-т, к-рые используют в произв-ве полиамидов и нек-рых полиэфигов.

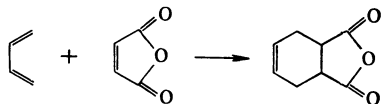
О к с и д а ц и я (окислительная полимеризация) производится путем продувания воздуха через слой масла при 50—200 °С в присутствии катализаторов (соединений свинца, кобальта, марганца) или без них. При этом вязкость и плотность М. р. возрастают, иодное число уменьшается, растворимость в углеводородах снижается, а в полярных растворителях — возрастает. Окисированные масла применяют в качестве полуфабрикатов для изготовления масляных лаков и олиф.

И з о м е р и з а ц и я способствует нагревание масел (или жирных к-т) в присутствии катализаторов — едких щелочей, осажденного на активированном угле никеля, сернистого ангидрида, окислов металлов, активированных глиноз, сульфидов, хинонов и др. При этом содержание к-т с сопряженными двойными связями достигает 30—50% (от общего содержания к-т), что значительно повышает скорость полимеризации и обуславливает лучшее высыхание масла. Изомеризованные М. р. рекомендованы для изготовления алкидных смол.

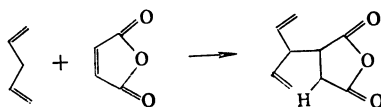
Д е г и д р а т а ц и ю проводят для получения высыхающего масла из невысыхающего касторового, содержащего окислы. Масло нагревают выше 250 °С в присутствии катализаторов (гл. обр. к-т, напр. фталевой, фосфорной, серной, или кислот солей серной к-ты). В результате невысыхающие триглицериды рицинолевой к-ты превращаются в высыхающие триглицериды линолевых к-т, содержащие ок. 30% глицеридов с сопряженными двойными связями.

П е р е э т е р и ф и к а ц и я (обменная реакция между эфирами) особенно широко используется для улучшения пленкообразующих свойств полувысыхающих масел; для этого их нагревают с высыхающими маслами. Реакция часто протекает также при высокотемпературной обработке М. р., напр. при термич. полимеризации, изготовлении олиф, масляных лаков.

С о п о л и м е р и з а ц и я с н е н а с ы щ е н н ы м и м о н о м е р а м и. Для получения сополимерных масел используют гл. обр. ненасыщенные соединения трех классов: 1) α, β-ненасыщенные к-ты, напр. акриловую, метакриловую, кротоновую, фумаровую, малеиновую, итаконовую, их ангидриды и эфиры; 2) виниловые мономеры, преимущественно стирол и винилтолуол; 3) 1,3-диены, преимущественно цикло- и дициклопентадиен. Наибольшее значение имеют м а л е и н и з и р о в а н н ы е м а с л а, к-рые получают нагреванием М. р. с 3—8% малеинового ангидрида при 100—250 °С. Катализаторы — сильные к-ты и перекиси. К маслам, содержащим жирные к-ты с сопряженными двойными связями, малеиновый ангидрид присоединяется по реакции Дильса — Альдера:



В тех случаях, когда триглицериды содержат к-ты с изолированными двойными связями, малеиновый ангидрид присоединяется с образованием замещенных янтарных к-т:

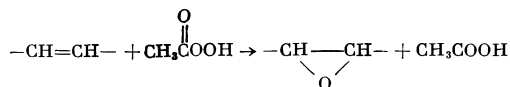


Малеинизированные масла имеют кислую реакцию и обычно не используются без дальнейшей химич. обработки. Этерификацией их многоатомными спиртами получают масляные лаки, нейтрализацией аминами — водорастворимые масла, обработкой окисями (или гидроокисями) металлов — сиккативы.

М. р. с сопряженными двойными связями в сополимеризации с виниловыми мономерами более реакционноспособны, чем М. р. с изолированными связями. Первые образуют с мономером, напр. стиролом, два вида продуктов — истинные сополимеры с высокой мол. массой и аддукты реакции Дильса — Альдера. Присоединение стирола к М. р. ускоряется перекисными катализаторами. Ценные свойства «с т и р о л и з о в а н н ы х» м а с е л — быстрое высыхание, светлая окраска. Они образуют покрытия с хорошими водостойкостью и электр. свойствами. На основе стиролизованных масел получают полиграфич. краски, строительные эмульсионные краски, а также алкидные смолы.

Нагревание высыхающих или полувсыхающих М. р. с 1,3-диенами при атмосферном или повышенном давлении в присутствии полярных катализаторов (напр., BF₃ или его производных) приводит к получению продуктов, к-рые близки к тунговому маслу по скорости высыхания и образуют покрытия примерно такой же твердости. В присутствии BF₃ высыхающие масла сополимеризуются также с терпенами.

Обработкой ненасыщенных М. р. надуксусной или надмуравьиной к-той при темп-ре ниже 80 °С в присутствии кислотного катализатора осуществляют э п о к с и д и р о в а н и е м а с е л:



Реакцию широко используют в промышленных масштабах для изготовления эпоксициклованного соевого масла — важного стабилизатора и пластификатора хлорсодержащих полимеров, гл. обр. поливинилхлорида. При взаимодействии эпоксициклованного М. р. с дикарбоновыми к-тами образуются алкидные смолы.

В результате взаимодействия полиизоцианатов со смесями неполных сложных эфиров, получаемых при алколизе высыхающих М. р. пентаэритритом или др. многоатомным спиртом, образуются у р е т а н о в ы е м а с л а. Эти полимеры высыхают на воздухе в результате окислительной полимеризации с образованием покрытий, обладающих исключительно высокой водо-, щелоче- и абразивостойкостью.

Конденсацией ненасыщенных жирных к-т или их смесей с насыщенными к-тами в присутствии борной к-ты (обычно при 280 °С) получают с и н т е т и ч е с к и е м а с л а н е э ф и р н о г о т и п а (γ-пироны). Продукты конденсации ненасыщенных к-т близки по свойствам к полимеризованным М. р., обладают хорошей способностью к высыханию. Благодаря отсутствию сложноэфирных групп эти синтетич. масла стойки к гидролизу и омылению.

Применение. Среди высыхающих М. р. наибольшее значение в лакокрасочной пром-сти имеют льняное, тунговое и дегидратированное касторовое. Эти М. р. применяют для изготовления олиф, масляных лаков, алкидных смол, модифицирования эпоксидных смол. Материалы на основе таких пленкообразующих высыхают на воздухе при комнатной темп-ре. К числу важнейших полувысыхающих М. р., к-рые используются для изготовления олиф (преимущественно в смеси с высыхающими маслами), а также в производстве алкидных и эпоксидных смол, относятся соевое, подсолнечное и хлопковое масла и жирные кислоты таллового масла. Лакокрасочные материалы, изготовленные из этих М. р., высыхают при комнатной темп-ре медлен-

нее и образуют пленки значительно менее твердые, чем из высыхающих М. р. Невысыхающие М. р. непригодны для изготовления олиф и масляных лаков, но в больших количествах применяются в производстве алкидных смол, используемых в смеси с мочевино- и меламино-формальдегидными смолами для изготовления промышленных эмалей горячей сушки, а также в качестве пластификаторов. Наибольшее промышленное значение в этой группе имеют кокосовое и касторовое масла. Рыбий жир после соответствующей переработки также применяется для изготовления олиф и масляных лаков.

Несмотря на непрерывное расширение производства синтетич. пленкообразующих, маслосодержащие лакокрасочные материалы, особенно олифы и алкидные смолы, используются очень широко. Среди сырья органич. происхождения М. р. занимают по масштабам потребления первое место в зарубежной и отечественной лакокрасочной пром-сти.

Наряду с маслами технич. назначения лакокрасочная пром-сть использует большие количества пищевых масел (в США — преимущественно соевое, в СССР — подсолнечное, хлопковое, соевое). Необходимость экономии пищевых масел выдвигает задачу увеличения производства высыхающих масел (в первую очередь льняного и тунгового), касторового масла и более широкого использования жирных к-т таллового масла и рыбьих жиров.

В качестве заменителей жирных к-т природных масел неоднократно предлагались синтетич. жирные к-ты. Насыщенные к-ты фракций C_6 — C_9 и C_{11} — C_{16} , получаемые окислением парафинов, использовали во время второй мировой войны в Германии (позднее и в СССР) для синтеза алкидных смол, в мыловарении и для приготовления нек-рых др. продуктов. Разработаны также способы получения синтетич. жирных к-т разветвленного строения, к-рые в промышленном масштабе применяются в производстве алкидных смол и сиккативов. Большой интерес представляют исследования, проводимые в ряде стран, в том числе и в СССР, в области разработки методов синтеза высших ненасыщенных жирных к-т (типа линолевой, линоленовой, элестеариновой и др.).

Лит.: Лакокрасочные покрытия, под ред. Х. В. Четфилда, пер. с англ., М., 1968; Основные направления развития масляно-жировой промышленности на 1971—1975 гг., под общ. ред. А. Г. Сергеева, Л., 1970; Analysis and characterization of oils, fats and fat products, ed. by H. A. Boeckenoogen, vol. 1—2, L.—[a. o.], 1964—68; Hilditch T. P., Williams P. N., The chemical constitution of natural fats, 4 ed., L., 1964; Knuth C. H. J., Schiller A. M., в кн.: Encyclopedia of polymer science and technology, v. 1, N. Y.—[a. o.], 1964, p. 98; Wexler H., там же, v. 5, N. Y.—[a. o.], 1966, p. 216; Kirk—Othmer, Encyclopedia of chemical technology, 2 ed., N. Y.—[a. o.], 1965, v. 7, p. 398, v. 8, p. 776. А. М. Лубман.

МАСЛОНАПОЛНЕННЫЕ КАУЧУКИ — см. Наполненные каучуки.

МАСЛОСТОЙКОСТЬ полимерных материалов — см. Бензостойкость.

МАСЛЯНЫЕ КРАСКИ (oil paints, Ölfarben, peintures à l'huile) — суспензии пигментов и наполнителей в олифах.

Состав. М. к. изготавливают на основе натуральных, комбинированных, полунатуральных («оксоль») и алкидных олиф (об эмалевых М. к., к-рые получают на основе масляных лаков, см. *Масляные лаки и эмали*). Для придания М. к. цвета и укрывистости в их состав вводят неорганич. пигменты (см. *Пигменты лакокрасочных материалов*). Наполнителями, к-рые применяют для экономии пигментов, а также для улучшения адгезии, механич. свойств и атмосферостойкости покрытий из М. к., служат тальк, каолин, слюда, тяжелый шпат и др. (см. *Наполнители лакокрасочных материалов*).

Вспомогательные компоненты в составе М. к. — катализаторы высыхания (*сиккативы*) и *поверхностно-ак-*

тивные вещества; последние облегчают диспергирование пигментов и наполнителей в пленкообразующем. В качестве сиккативов применяют растворимые в олифах соли Со, Мп, Рb. Оптимальное содержание металла в сиккативе (в % от массы масла в олифе): Со — 0,13; Мп — 0,12; Рb — 0,45. При более высоких концентрациях ускоряется старение пленок М. к. Поверхностно-активные вещества (лецитин, мыла меди, бария, цинка, продукт алкамон ОС-2) вводят в М. к. в количестве 0,5—1,0% от массы пленкообразующего.

Получение. Пром-сть выпускает М. к. двух видов (см. таблицу): густотертые (пастообразные) и готовые к употреблению (жидкие). При изготовлении густотер-

Состав и свойства нек-рых масляных красок

Пигмент	Содержание пленкообразующего, %	Укрывистость, г/м ²	Дисперсность пигмента по прибору «Клин»
Густотертые краски			
Белила цинковые	20—22	120	40
Сурик железный	18	35	40
Охра	28	180	45
Литопон	13—15	160—170	40
Белила свинцовые	11—16	210—310	—
Сажа	33	25	—
Краски, готовые к употреблению			
Двуокись титана (рутил)	27—35	90	40
Белила цинковые	25—32	175	40
Сурик железный	23—30	35	80
Охра (светлая)	28—38	180	80

тых М. к. (содержание пленкообразующего 11—33% в зависимости от маслосоемкости пигмента) олифу, пигменты и наполнители тщательно перемешивают (иногда в присутствии поверхностно-активных веществ) в смесителе до образования однородной пасты. Затем пигменты и наполнители диспергируют в пасте до заданной степени дисперсности (обычно 40—80 по прибору «Клин»; см. *Испытания лакокрасочных материалов и покрытий*) на 3-, 5- или 8-валковых краскотерках.

М. к., готовые к употреблению (содержание пленкообразующего 23—38%), изготавливают разбавлением густотертых М. к. или смешением всех компонентов в шаровых мельницах. Густотертую М. к. перемешивают в смесителе с дополнительным количеством пленкообразующего. В случае необходимости в этот же смеситель для корректировки цвета (колеровки) М. к. добавляют при перемешивании густотертую пасту требуемого цвета.

Продолжительность изготовления готовых к употреблению М. к. при использовании шаровых мельниц колеблется в пределах 2—3 сут в зависимости от мощности мельницы, а также природы пигмента и наполнителя. Готовые к употреблению М. к. на основе алкидных олиф изготавливают только этим способом. Подробно о технологии и оборудовании для изготовления красок см. *Краски*.

Свойства. Пленкообразование при высыхании М. к. обусловлено окислительной полимеризацией входящих в их состав высыхающих или полувысыхающих растительных масел (см. *Масла растительные, Олифы*). Скорость высыхания М. к. и свойства образующихся при этом пленок зависят от типа масла и пигмента, темп-ры, освещенности и др. факторов. М. к. на основе льняной олифы высыхают в светлом помещении через 24 ч, в темном — через 48 ч. При повышении темп-ры сушки и яркости освещения возрастают твердость, эластичность, влаго- и химстойкость пленок (в частности, стойкость к воздействию слабых к-т). Пленки М. к., высушенных при 250—300 °С, стойки в слабых р-рах щелочей. При сушке выше 100—150 °С пленки М. к. белого или светлых тонов желтеют или темнеют.

Нек-рые пигменты (ZnO , PbO , Pb_3O_4) ускоряют высыхание М. к., действуя как сиккативы; сажа и др. пигменты с высокой адсорбционной способностью могут адсорбировать сиккативы на своей поверхности и тем самым замедлять высыхание М. к. Этот процесс замедляется также в среде влажного воздуха и паров растворителей. При высыхании красок выделяются летучие побочные продукты окисления масел (CO , муравьиная к-та, акролеин). Эти соединения, особенно акролеин, обладают неприятным запахом, раздражают слизистые оболочки глаз.

Нагревание и солнечная радиация ускоряют старение пленок М. к., сопровождающееся повышением их твердости, уменьшением эластичности, и приводят к растрескиванию пленок. Атмосферостойкость пленок М. к. на основе натуральной олифы составляет 3—5 лет. В условиях длительного воздействия влаги пленки набухают и размягчаются; при этом уменьшается их адгезия к подложке (исключение — пленки М. к. на основе натуральной олифы, содержащих свинцовые пигменты, т. к. в этом случае образуются водостойкие свинцовые мыла). Пленки М. к., за исключением пленок на основе глифталевой олифы, полуматовые, их нельзя шлифовать и полировать. Они легко подвергаются поражению нек-рыми бактериями и грибами.

Применение. М. к. применяют для получения защитных и декоративных покрытий по металлу, древесине, пластикам и др. материалам. М. к. широко используют в строительстве (для окраски крыш, стен, деревянных и металлич. конструкций) и др. областях в тех случаях, когда к декоративным свойствам лакокрасочных покрытий не предъявляются высокие требования.

Лит. см. при ст. Краски, Масла растительные, Олифы, В. В. Чеботаревский.

МАСЛЯНЫЕ ЛАКИ И ЭМАЛИ (oil varnishes and enamels, Öllacke und Emaillen, vernis et émaux à l'huile). Масляные лаки — р-ры продуктов совмещения растительных масел и природных смол в органич. растворителях. В зависимости от содержания масла лаки делят на тощие (0,5—1,5 мас. ч. масла на 1 мас. ч. смолы), средней жирности (1,6—2,5) и жирные (2,6—5,0). Масляные эмали, или масляные эмалевые краски, — суспензии пигментов и наполнителей в масляных лаках.

Состав. Масляные лаки изготовляют на основе рафинированных и полимеризованных до заданной вязкости высыхающих масел — льняного, периллового, ойтисикового, тунгового, конопляного; иногда применяют также полувсыхающие масла — подсолнечное или хлопковое (см. *Масла растительные*). В состав пленкообразующего входят канифоль или ее препараты, напр. глицериновые или пентаэритритовые эфиры, канифольно-малеиновые аддукты, резинаты кальция и цинка. Применяют также ископаемые смолы — янтарь, копалы и др. (см. *Смолы природные*). На основе продуктов совмещения масел с битумами получают черные битумно-масляные лаки (см. *Битумные лаки*). Растворителями служат уайт-спирит, скипидар, сольвент-нафта, бензин, скидолол и др. Для ускорения высыхания М. л. и э. применяют сиккативы — нафтенаты, резинаты, линолеаты Co , Mn , Pb . В состав эмалей, помимо указанных компонентов, вводят пигменты и наполнители. См. *Пигменты лакокрасочных материалов, Наполнители лакокрасочных материалов*. В нек-рых случаях М. л. и э. могут содержать также антиоксиданты, фунгициды, поверхностно-активные вещества и др. вспомогательные добавки.

Получение. Лаки на основе канифоли и ее производных изготовляют обычно в стационарных котлах путем сплавления смолы с полимеризованным маслом при 250—280 °С. Процесс проводят в течение нескольких часов до получения лаковой основы с определенной вязкостью. Затем в основу добавляют при

150—160 °С растворитель и сиккатив. Полученный лак «ставят на тип», т. е. корректируют по содержанию пленкообразующего (сыхому остатку) и вязкости, добавляя лаковую основу или растворитель, и выдерживают в течение 5—30 сут. Готовый лак очищают от механич. примесей центрифугированием или фильтрованием на фильтрпрессе.

Лаки на основе копалов изготовляют в переносных котлах (100—200 л) на открытых горнах. Смолы перед их совмещением с маслами нагревают до 320—360 °С; образующиеся при этом летучие продукты деструкции, так наз. копальное масло (20—30% от массы смолы) отгоняют. Затем в расплав смолы добавляют предварительно полимеризованное нагретое масло. Процесс совмещения компонентов продолжают до получения лаковой основы требуемой вязкости. В основу лака добавляют при 150—160 °С скипидар и раствор сиккатива. После «вызревания», продолжительность которого достигает 1 года, лак «ставят на тип», а затем очищают от примесей на центрифугах или фильтрпрессах.

При изготовлении эмалей пигменты, наполнители и масляный лак предварительно смешивают в смесителях. Для диспергирования (перетира) пигментов применяют краскотерки. Корректировку цвета (колеровку) эмали производят в планетарных мешалках, добавляя пигментные пасты. Иногда масляные эмали изготовляют в шаровых мельницах; в этих же аппаратах производят и колеровку эмалей. Готовую эмаль очищают от механич. примесей на одновалковых краскотерках с фильтрующим брусом или на металлич. ситах (последний способ прост, но малопродуктивен). Очистку на центрифугах применяют реже, т. к. в этом случае возможно расслоение эмали вследствие различной плотности входящих в ее состав пигментов и наполнителей и, следовательно, изменение цвета эмали. Подробно о технологии и оборудовании для изготовления эмалей см. *Краски*.

Свойства и применение. Пленкообразование при высыхании М. л. и э. происходит в результате химич. превращений пленкообразующего, сопровождающихся в начальной стадии улетучиванием растворителя. Высыхание пленок при комнатной темп-ре обусловлено гл. обр. окислительной полимеризацией жирных к-т растительных масел, а при горячей сушке (150—200 °С) — их термич. полимеризацией. Продолжительность высыхания «от пыли» возрастает с увеличением жирности лаковой основы; при наличии в лаке быстро высыхающих масел (напр., тунгового) процесс ускоряется. Практически полное высыхание тощих лаков при комнатной темп-ре наступает через 10—12 ч, жирных — через 24 ч. Об определении времени высыхания см. *Испытания лакокрасочных материалов и покрытий*.

Свойства пленок масляных лаков зависят от состава и содержания масляной части лака, условий сушки покрытия и нек-рых др. факторов. Так, с увеличением содержания масла повышается атмосферостойкость пленок, но ухудшается их способность к шлифованию. Пленки жирных лаков, содержащих смесь льняного и тунгового масел (в соотношении 1 : 1 или 1 : 0,5), обладают высокой атмосферо- и влагостойкостью и являются хорошим связующим для атмосферостойких масляных эмалей. Пленки масляных лаков горячей сушки характеризуются высокой твердостью, хорошей адгезией, влагостойкостью, удовлетворительными электроизоляционными свойствами.

В условиях эксплуатации пленок М. л. и э. происходит структурирование и деструкция пленкообразующего; последний процесс сопровождается выделением летучих продуктов — окиси углерода, уксусной и муравьиной к-т, альдегидов и кетонов. В закрытых помещениях эти процессы протекают медленно и пленка

сохраняет эластичность в течение длительного времени (до нескольких лет). При эксплуатации на солнечном свете деструкция резко ускоряется; пленки теряют эластичность и со временем растрескиваются. Пленки эмалей белого цвета (особенно на основе лаков, содержащих льняное масло и марганцовые сиккативы) при этом желтеют. Высокой атмосферостойкостью отличаются пленки масляных эмалей, пигментированных алюминиевой пудрой, окисью хрома, сажей.

Масляными лаками пропитывают обмотки электрических машин, лакируют металлы, древесные пластики. Их наносят поверх пленок масляных эмалей для улучшения декоративных свойств покрытий. Масляные лаки служат, кроме того, пленкообразующим для водо- и коррозионностойких *грунтовок*, а также *шпатлевок*.

М. л. и э. наносят на защищаемые поверхности с помощью валика, кисти, краскораспылителя, а также окунаем и др. методами (см. *Лакокрасочные покрытия*).

Производство М. л. и э. постепенно сокращается в связи с их заменой *алкидными лаками* и *эмальями*, содержащими меньше масла (в среднем на 15—20%) и образующими покрытия с более высокими эксплуатационными свойствами.

Лит. см. при ст. *Лаки и эмали, Масла растительные, Смолы природные*. В. В. Чеботаревский.

МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯ полимеров, масс-спектрометрия (mass-spectroscopy, Massen-Spektroskopie, spectroscopie de masse) — метод изучения химич. строения, состава и свойств полимеров путем определения массы (чаще отношения массы к заряду m/e) и количества ионов, получаемых при ионизации летучих продуктов разложения анализируемого вещества.

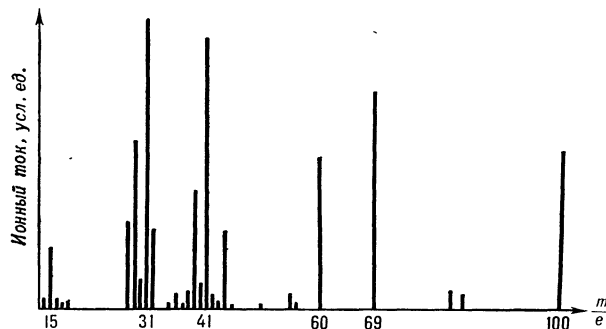
Приборы, используемые в М.-с., — масс-спектрометры — состоят из трех основных частей: ионного источника, разделительного устройства (масс-анализатора) и приемного устройства. В ионном источнике происходит ионизация исследуемого вещества и формирование пучка ионов. В современных масс-спектрометрах применяются различные способы ионизации: электронный удар, фотоионизация, лазерная ионизация и т. д. В масс-анализаторе пучок ионов в зависимости от величины m/e разделяется в пространстве (ионы с различными m/e движутся одновременно по разным траекториям) или во времени (ионы с различными m/e движутся по одной траектории, но попадают в приемное устройство в разное время). Разделение ионов происходит под действием электрического и магнитного полей. В приемном устройстве ионы каждого вида собираются вместе на коллекторе, при этом формируется сигнал, пропорциональный ионному току, т. е. количеству ионов, попадающих в единицу времени в приемное устройство.

Каждое вещество при ионизации дает спектр ионов различной массы и заряда, обычно наз. масс-спектром. Масс-спектр — индивидуальная характеристика вещества, позволяющая проводить его идентификацию. Т. обр., М.-с. позволяет проводить качественный и количественный анализ вещества.

Получить масс-спектры полимеров не удается, т. к. полимеры нельзя перевести в газовую фазу без разложения. Поэтому масс-спектрометрич. исследованию подвергают продукты разложения полимеров (чаще всего продукты пиролиза). Состав продуктов пиролиза в определенных условиях достаточно специфичен. Это позволило применить М.-с. для идентификации полимеров и даже для анализа состава полимерных композиций. Так, напр., масс-спектрометрич. метод с успехом использовался для изучения состава сополимеров этилена и пропилена.

Помимо анализа состава, М.-с. широко применяется при исследовании механизма и кинетики химических превращений в полимерах

(скорость образования летучих продуктов определяют по высоте соответствующих пиков в масс-спектре; см., напр., рис.). Здесь большое значение приобретают такие достоинства М.-с., как высокая чувствительность (в нек-рых типах приборов для анализа достаточно та-



Масс-спектр летучих продуктов деструкции полиметилметакрилата под действием света лампы ДРШ-100 при 90°C; спектр снят через 1 мин после облучения.

кое количество вещества, к-рое создает давление паров в ионном источнике $\sim 10^{-12}$ тор), быстрота анализа (сотни анализов в 1 сек), возможность наблюдения за отдельным веществом в смеси. Эти достоинства обусловили возможность исследования самых начальных стадий разрушения полимеров в процессах термической, фотохимической, механической деструкции. Здесь с М.-с. не может конкурировать ни один др. физич. метод. В качестве примера можно привести результаты изучения начальных стадий фотохим. деструкции полиметилметакрилата. Как видно из рис., даже при непродолжительном облучении ничтожные количества продуктов деструкции могут быть достаточно четко зафиксированы масс-спектрометром.

При исследовании механич. деструкции полимеров было показано, что выделение продуктов распада начинается сразу же после приложения нагрузки, задолго до разрыва образца (см. *Долговечность*).

М.-с. находит также применение при исследовании деструкции полимеров под действием различных излучений; одновременное изучение состава и кинетики образования летучих продуктов в этом случае позволяет получить данные, характеризующие взаимодействие излучения с полимерами. Получаемая методом М.-с. информация о закономерностях различных видов деструкции необходима для понимания природы этих процессов и определения таких важных свойств полимеров, как термостойкость, фотостойкость и прочность.

Лит.: Бейнон Дж., Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии, пер. с англ., М., 1964; Будзикевич Г., Джерасси К., Уильямс Д., Интерпретация масс-спектров органических соединений, пер. с англ., М., 1966; Материалы I Всесоюзной конференции по масс-спектрометрии, Л., 1972; Коробейников О. П., Усп. химии, 38, в. 12, 2113 (1969); Регель В. Р., Слуцкер Я. И., Томашевский Э. Е., Усп. физич. наук, 106, в. 2, 193 (1972); Согну А., Masso R., Compilation of mass spectral data, L., 1967; Мадорский С., Термическое разложение органических полимеров, пер. с англ., М., 1967; Труды Международного симпозиума по хромато-масс-спектрометрии, 21—28 мая 1968 г., М., 1969.

В. Р. Регель, А. В. Амалин.

МАТРИЧНАЯ ПОЛИРЕАКЦИЯ (matrix polyreaction, Matrizenpolyreaktion, polyréaction en matrice) — химич. превращение мономеров или олигомеров в макромолекулы, направляемое в соответствии со структурно-химич. информацией, к-рая заложена в последовательности звеньев др. макромолекул (матриц), присутствующих в реакционной системе. М. п. — путь синтеза *биополимеров* в живых организмах. Дезоксирибонуклеиновые к-ты (ДНК), рибонуклеиновые к-ты (РНК) и белки образуются в клетках или в модельных систе-

мах *in vitro* путем матричной поликонденсации, катализируемой соответствующими ферментами. Роль матриц выполняют макромолекулы ДНК или РНК.

Общие принципы матричных полиреакций. Матричная поликонденсация в живых клетках — очень важный, но лишь частный случай М. п., т. к. не существует принципиальных ограничений для осуществления М. п. иного типа вне клеток и для расширения круга участвующих в них мономеров или олигомеров. Поскольку в упомянутых частных случаях М. п. доведены природой до пока еще далеко не превзойденного совершенства, они приняты за принципиальные эталоны, а сведения об их механизме использованы для формулирования общих принципов матричного синтеза.

Передача информации при М. п. происходит благодаря тому, что матрица осуществляет структурно-химич. контроль над совокупностью элементарных актов роста дочерней цепи, причем контакт между матрицей и растущей цепью м. б. прямым (как при репликация ДНК или синтезе информационной РНК — см. *Нуклеиновые кислоты*) или через посредников (как в синтезе белка на информационной РНК с участием транспортной РНК).

При М. п. в дочерней макромолекуле могут контролироваться: 1) состав и последовательность расположения химич. звеньев (благодаря тому, что матрицы «определяют» партнеров, участвующих в каждом элементарном акте роста); 2) степень полимеризации (мол. масса), к-рая определяется степенью полимеризации (мол. массой) матриц или их неблокированных участков; 3) изомерный состав и последовательность расположения возможных изомеров звеньев. Эти виды контроля обуславливают структурные матричные эффекты. Их можно обнаружить по окончании синтеза путем сравнительного изучения строения и свойств дочерних макромолекул и матрицы.

В ходе синтеза могут проявляться и динамические матричные эффекты, к-рые выражаются в ускорении или замедлении М. п. по сравнению с аналогичной полиреакцией в отсутствие матрицы.

Для структурно-химич. контроля роста цепи матрица должна обладать способностью адсорбировать исходные мономеры, а также удерживать на себе образовавшиеся фрагменты дочерней цепи. Эта способность привносится комплементарностью мономеров и дочерней цепи по отношению к матрице.

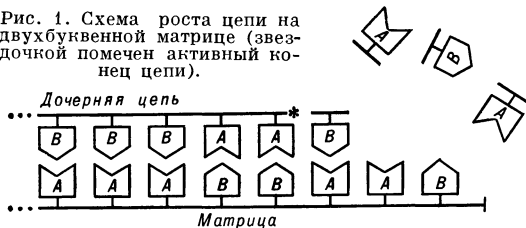
Комплементарность в химич. смысле подразумевает полностью или частично насыщаемое взаимное сродство. Две частицы А и В комплементарны, если при их столкновении может образоваться комплекс А...В, сродство к-рого к А и к В заметно меньше, чем взаимное сродство исходных компонентов. В ряде случаев насыщение достигается только при условии, если структуры А и В удовлетворяют определенным геометрич. требованиям. Фрагменты макромолекулы ~АААА~ и ~ВВВВ~, построенные из химически комплементарных звеньев А и В, вообще говоря, всегда химически комплементарны. Однако для связывания друг с другом достаточно большой доли таких звеньев, принадлежащих этим фрагментам, требования предъявляются и к структуре фрагментов как целому. Жесткость требований тем выше, чем сильнее выражена направленность связей между А и В и чем острее минимум на соответствующей потенциальной кривой их взаимодействия. Если эти требования выполнены, возникает возможность прочной ассоциации фрагментов; каждая связь А...В в ассоциате дополнительно стабилизируется (кооперативное взаимодействие).

Ассоциация (и, следовательно, контакт) макромолекулы-матрицы с комплементарным фрагментом дочерней цепи и сорбция незаятым звеном матрицы комплементарного мономера в непосредственной близости от реакционноспособного конца растущего фрагмента,

предшествующая его включению в цепь, — необходимые условия матричного синтеза. При их соблюдении м. б. реализован весь комплекс как динамических, так и структурных матричных эффектов.

Схема полиреакции на двухбуквенной матрице приведена на рис. 1. Матрица и растущая цепь связаны друг с другом и образуют участок двухтяжной структуры. Для включения в цепь мономера необходимо,

Рис. 1. Схема роста цепи на двухбуквенной матрице (звездочкой помечен активный конец цепи).

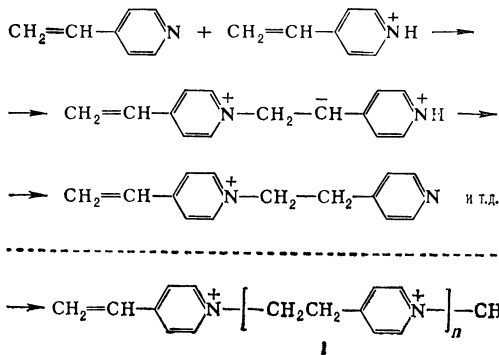


чтобы он прежде прикрепился к свободному звену матрицы. При этом, напр., к звену А может прикрепиться только комплементарный ему мономер В, к-рый затем образует химич. связь с концом дочернего фрагмента (акт роста), и т. д. Таким образом контролируется последовательность звеньев в дочерней цепи. В идеале процесс заканчивается после полной достройки двухтяжной структуры. Тем самым длина дочерней цепи коррелируется с длиной матрицы. Ориентация и невалентные взаимодействия сорбированного мономера с окружающими группами м. б. причиной, обуславливающей стереорегулирование в реакции роста. Наконец, само «концентрирование» комплементарных мономеров у концов растущих цепей и благоприятное (или неблагоприятное) ориентирование реакционных центров ведут к ускорению (или замедлению) М. п. по сравнению с аналогичной полиреакцией в отсутствие матрицы.

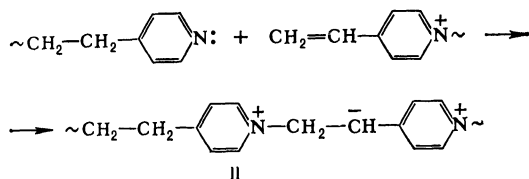
Для отнесения какой-либо полиреакции к категории матричных достаточно установить факт проявления хотя бы одного из структурных или динамич. матричных эффектов. Однако для создания полной принципиальной модели матричного биосинтеза необходимо реализовать полиреакцию, в к-рой бы сочетались все матричные эффекты. В остальных случаях М. п. можно рассматривать как частные модели.

Матричные полиреакции в небиологических системах.

Первый пример полиреакции, протекающей без участия биополимеров, в к-рой установлен динамич. матричный эффект, — поликонденсация 4-винилпиридина на макроанионах поликислот (полиакриловой, полиметакриловой, полистиролсульфокислоты, полиэтиленсульфокислоты и др.) в относительно разб. водных р-рах. Эта реакция происходит в области рН, в к-рой часть мономера существует в виде незаряженных молекул, а другая часть протонирована и присутствует в р-ре в виде соли 4-винилпиридиния. В результате полиреакции образуется поли-1,4-пиридинийдиэтилен (противоион на схеме не показан):

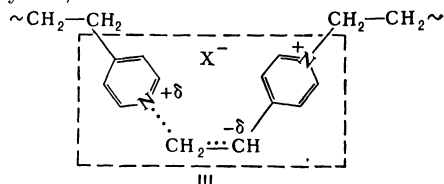


Рост цепи состоит в попарном соединении фрагментов, один из к-рых имеет на конце двойную связь, активированную по отношению к нуклеофильной атаке, а другой — пиридиновый цикл:



Далее карбанион II присоединяет протон из реакционной среды и превращается в очередное звено полимера I.

Для осуществления элементарного акта роста необходимо, чтобы положительно заряженный конец реагирующего фрагмента цепи образовал ионную пару с анионом соли X^- . Тогда активированный комплекс III стабилизируется,



а конечный продукт присоединения представляет собой квадруполь, т. е. частицу со скомпенсированными зарядами. Если в реакционной системе присутствуют макроанионы поликислот (т. е. противоионы связаны друг с другом в молекулярные цепи), стабилизация активированного комплекса отрицательным зарядом реализуется благодаря кооперативной адсорбции практически всех реагирующих поликаатионных фрагментов на полианионах. Одновременно достигается благоприятная для сборки цепи ориентация реакционных центров. Т. обр., полианионы выполняют функцию матриц. Если полианионные матрицы заменить низкомолекулярными анионами, необходимые для роста цепи ионные пары образуются лишь при случайных контактах противоположно заряженных частиц. Исключается и фактор взаимной ориентации реакционных центров. Поэтому скорость матричной поликонденсации значительно выше, чем скорость той же реакции в отсутствие матриц (рис. 2).

Динамич. матричные эффекты установлены также при радикальной полимеризации метакриловой и акриловой к-т на полиэтиленоксиде, поливинилпирролидоне, поливинилолом спирте и в ряде др. случаев.

Структурные матричные эффекты удается моделировать, используя относительно простые объекты. Примером служит радикальная полимеризация метилметакрилата в диметилформамиде в присутствии растворенного изотактич. полиметилметакрилата. Последовательности звеньев материнских цепей стимулируют образование на себе синдиотактич. полиметилметакрилатных блоков, связывающихся с ними в прочные кооперативные стереокомплексы. Контакт матрицы с растущей дочерней цепью и сорбция на ней

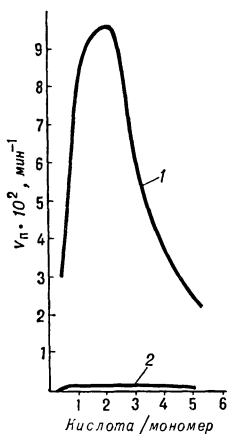
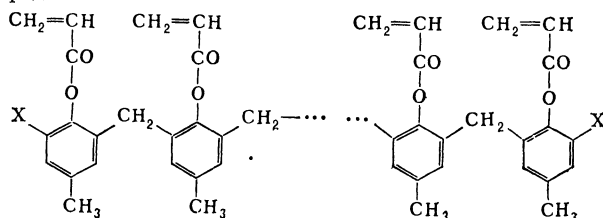


Рис. 2. Зависимость начальной скорости превращения (v_n) 4-винилпиридина в присутствии полиакриловой (1) и уксусной (2) к-т от молярного отношения кислоты/мономер при 20 °С; суммарная концентрация 4-винилпиридина и 4-винилпиридиния 0,1 М.

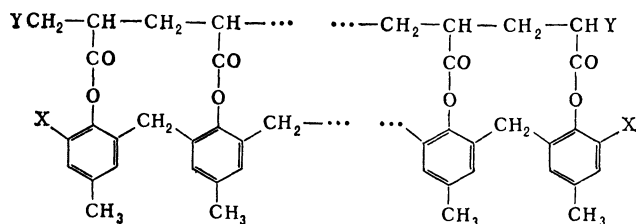
молекул мономера обуславливают стереохимич. контроль элементарных актов роста. Влияние матриц на изомерный состав дочерних цепей обнаружено и при анионной полимеризации метилметакрилата, инициированной литийалкилом, в присутствии синдиотактич. полиметилметакрилата.

Примером М. п. на двухбуквенных матрицах, при к-рой, по-видимому, достигается контроль над последовательностью чередования химич. звеньев в дочерних цепях, может служить радиационная сополимеризация акриловой к-ты с винилиденхлоридом на поверхности ориентированных волокон из полиамида-6,6. Надо полагать, что в поверхностном слое волокна, помещенного в газообразную смесь мономеров, происходит упорядоченная адсорбция молекул к-ты на амидных группах макромолекулы. При полимеризации промежуточки между прочно сорбированными молекулами первого мономера, приходящиеся на метиленовые группы, заполняются звеньями относительно слабо сорбирующегося винилиденхлорида, молекулы к-рого мигрируют по поверхности и наталкиваются на активные центры цепей, растущих вдоль оси волокна. После того как поверхность волокна оказывается экранированной, роль матриц начинают играть макромолекулы образовавшегося сополимера.

Матричный контроль длины дочерних цепей моделирован путем радикальной полимеризации акрилатных и метакрилатных остатков, предварительно «собранных» в заготовки путем этерификации крезоло-формальдегидных олигомеров соответствующими не-предельными к-тами:



При полимеризации в разб. р-рах образуются лестничные олигомеры:



Их гидролиз позволяет выделить в свободном состоянии олигомеры полиакриловой и полиметакриловой к-т, степень полимеризации к-рых равна степени полимеризации крезоло-формальдегидных матриц.

Исследования в области небиохимич. М. п. пока еще находятся в начальной стадии. Поэтому преждевременно обсуждать их будущие конкретные приложения. Существенно, однако, что М. п. приводят к образованию весьма жестких полимер-полимерных комплексов, проявляющих свойства упорядоченных кооперативных систем. Важнейшее из этих свойств — резкое обратимое изменение характеристик (механич. свойств, растворимости и способности к набуханию, сорбционной способности, проницаемости и т. п.) в весьма узких интервалах изменения внешних условий (темпер., состава среды, кислотности и др.). Надо полагать, что уникальные свойства поликомплексов, образующихся в результате М. п., выдвинут их в новый класс практически важных полимерных материалов.

Лит.: Каргин В. А. [и др.], ДАН СССР, 161, № 5, 1131 (1965); Кабанов В. А. [и др.], Высокомолекул. соед., 13А, № 2, 348 (1971); Осада Е. [и др.], ДАН СССР, 191, № 2, 399 (1970); Buter R., Tan Y. Y., Shalla G., J. Polymer Sci., pt A-1, 10, № 4, 1031 (1972); International symposium on macromol. chem., Helsinki, 1972, preprint, v. 1, p. 35; Golova L. K., Amerik V. U., Kren-tsel B. A., там же, v. 2, p. 555; Kammerer H. [и др.], Makromol. Chem., 91, 1 (1966); 101, 284 (1967); 116, 62, 72 (1968); Петлин Б. Л., Голубев В. Н., ДАН СССР, 204, № 4, 881 (1971). В. А. Кабанов.

МЕДИЦИНСКИЕ НИТИ (medical thread, Medizinische Faden, medical fil). Из М. н. изготавливают перевязочные и шовные материалы, протезы трубчатых органов, ленты и сетки для фиксации и реконструкции различных тканей и органов и др. изделия медицинского назначения. Для изготовления М. н. применяют природные волокна (целлюлозные — хлопковые, льняные; белковые — натуральный шелк), искусственные (в основном вискозные) и синтетические (полиэфирные, полиамидные, поливинилспиртовые и др.). Обычно используют М. н. из филаментных или штапельных волокон, а в нек-рых случаях жилку из синтетич. полимеров, кетгут и натуральный волос.

К М. н., по сравнению с нитями для обычных текстильных изделий, предъявляют ряд специфич. требований. Так, М. н. не должны оказывать на организм местного раздражающего и общего токсического (в т. ч. канцерогенного) действия. Кроме того, М. н. должны отвечать ряду частных требований, определяемых спецификой назначения и особенностями конструкций изготавливаемых из них изделий.

Нити для изготовления перевязочных материалов (средств). Эти нити и материалы на их основе наряду с удовлетворительными механич. свойствами должны обладать хорошими физико-гигиенич. характеристиками: достаточно хорошо впитывать кровь и раневой экссудат (жидкость, проникающая сквозь стенки поврежденных кровеносных сосудов в окружающие ткани при любом воспалении), быстро высыхать, не раздражать рану и не прилипать к ее поверхности.

При выработке марли наиболее часто используют хлопковую пряжу. Однако такая марля не отвечает в достаточной мере всем предъявляемым к ней требованиям (высокая впитывающая способность, прочность и др.). Лучшими свойствами обладают марли на основе вискозных нитей, получаемых из штапельного волокна, к-рые комбинируют по основе и утку с нитями из хлопка, капрона или лавсана. Хлопчато-вискозная марля обладает довольно высокой способностью к поглощению экссудата и повышенным коэфф. трения, что обеспечивает хорошее сцепление отдельных слоев бинта в повязке и предотвращает ее сползание. Вискозно-капроновая и вискозно-лавсановая марли лучше, чем хлопковая, способствуют оттоку крови и раневого экссудата и менее болезненно отделяются от грануляции (молодой соединительной ткани, заполняющей рану).

Однако, обладая более гладкой поверхностью, эти марли хуже обеспечивают сцепление слоев в повязке.

Кроме того, применяя перевязочные материалы, изготовленные из частично окисленных хлопковых или вискозных нитей, способных растворяться в воде или слабом р-ре соды. Этим облегчается отделение таких материалов от раневой поверхности.

Для менее болезненного отделения перевязочных средств от поверхности раны или обожженной ткани предложено использовать марлю, изготовленную из рассасывающегося материала — оксидцеллюлозы или солей альгиновой к-ты. Первую получают окислением первичных гидроксильных групп целлюлозы (взятой обычно в виде хлопчатобумажной пряжи или марли) окислами азота. Срок рассасывания оксидцеллюлозы зависит от содержания в ней СООН-групп: для материала с 14—16%-ным содержанием этих групп он составляет 15 дней. В США вата и марля из оксидцеллюлозы выпускаются под названием седжицелл.

Перевязочные материалы на основе альгиновой к-лоты рекомендуется применять при лечении ожогов. Срок рассасывания этих материалов под действием выделяемого пораженной поверхностью экссудата регулируется содержанием ионов кальция, играющих роль солевых шпиков между СООН-группами альгиновой к-ты. Ионы кальция вводятся в альгинатное волокно на стадии прядения водных р-ров альгината натрия. В Великобритании альгинатная марля выпускается под названием калджитекс. Вата и марля на основе оксидцеллюлозы и альгината кальция обладают гемостатич. (кровоостанавливающим) действием.

Для изготовления перевязочных материалов (марли и сеток) применяют также нити из *антимикробных волокон*. Антимикробная активность этих материалов сохраняется при длительной эксплуатации. Наложение повязок из антимикробных материалов на раны обеспечивает значительное уменьшение патогенной раневой флоры (болезнетворных микроорганизмов, населяющих рану) и тем способствует их заживлению. Для изготовления материалов такого типа применяют антимикробные поливинилспиртовые нити (отечественная марка — летилян), к-рые содержат химиотерапевтич. препараты нитрофуранового ряда. Для повышения прочности изделий и улучшения условий дренирования экссудата эти нити комбинируют с нитями из лавсана. Известны перевязочные материалы из антимикробных целлюлозных и гидратцеллюлозных нитей.

В качестве перевязочных средств используют также трубчатые эластичные бинты сетчатой структуры на основе хлопковых нитей в комбинации с резиновыми. В Италии их выпускают под названием ретэласт.

Нити для изготовления шовных материалов. М. н., применяемые для изготовления хирургич. шовного материала, должны отвечать указанным выше общим требованиям и наряду с этим обладать эластичностью, достаточно большой прочностью, а также хорошо завязываться при наложении швов, не скользить и не «раслабляться» в узлах.

Для сшивания ран широко используют прочные и эластичные нити из натурального шелка. Однако, являясь белковыми веществами, такие нити способны фиксировать на себе микроорганизмы и служить источником нагноения раны.

В виде шовного материала используют также жилку из кишок мелкого рогатого скота — кетгут. Последний применяют в основном для наложения рассасывающихся швов. Кетгут рассасывается в организме в течение 2—4 недель, причем скорость рассасывания регулируется условиями дубления и толщиной нити. Основной недостаток кетгута — способность вызывать у нек-рых больных аллергич. реакцию. В качестве заменителя кетгута разработаны искусственные волокна из коллагена (белка соединительной ткани животных). Недостатков кетгута лишены рассасывающиеся хирургич. нити из *полигликолида*.

Нити из лавсана, применяемые в качестве шовного материала, имеют существенные преимущества перед нитями из натурального шелка. Лавсановая нить прочна, гладка, эластична, легко стерилизуется, негигроскопична, устойчива к гниению. Для придания этим нитям антимикробных свойств их комбинируют с нитями из летилана. Известны хирургич. шовные материалы из капроновых, полипропиленовых фторлоновых, льняных и др. нитей.

Нити для изготовления протезов трубчатых органов. Протезы трубчатых органов (кровеносных сосудов, пищевода и др.) изготавливают гл. обр. на основе волокнистых материалов. Сосудистые протезы делают в виде плетеных, вязанных или тканых трубок, к-рые обязательно подвергаются гофрировке, предохраняющей их от сжатия и крутых изгибов. Т. к. по физиологич. условиям работы этих протезов в организме

на них действуют большие механич. нагрузки и они подвергаются многократным деформациям, желательнее, чтобы нити, из к-рых их изготавливают, имели достаточную прочность (не менее 40—50 гс/текс при разрывном удлинении 15—20%) и высокий модуль эластичности — 9—10 Гн/м² (900—1000 кгс/см.м²). Эти нити должны иметь небольшую толщину (1,6—5 текс), чтобы обеспечивать создание тонкой стенки искусственного сосуда, и гладкую поверхность, чтобы не способствовать тромбообразованию внутри протеза, а также гемолизу (разрушению форменных элементов крови). Они должны удовлетворять и всем общим требованиям, предъявляемым к хирургич. нитям.

Для изготовления сосудистых протезов используют нити из лавсана, полипропилена, фторлона. Лавсановые нити лучше, чем другие, обеспечивают сохранение формы протезов, приданной при гофрировке. Фторлоновые искусственные сосуды наиболее биологически инертны, но плохо поддаются гофрировке. Поэтому в ряде случаев используют фторлон — лавсановые протезы. Для регулирования кровопроходимости и «оживления» протезов их иногда импрегнируют различными составами, в т. ч. содержащими гепарин и коллаген, к-рый также предложено вводить в виде нитей непосредственно в структуру протезов (т. наз. полубиологич. протезы). Известны комбинированные летилян — лавсановые протезы, обладающие антимикробными свойствами. Часто изготавливают кровеносные сосуды с разнородными трубками — т. наз. бифункциональные протезы.

Из нитей лавсана конструируют трубки для временного протезирования пищевода при неоперабельных опухолях, а также различного вида катетеры, в т. ч. рентгеноконтрастные, для зондирования сердца, длительного внутривенного введения жидкостей и др.

Перспективно применение нитей из полых волокон в аппаратах «искусственная почка» (для диализа крови) и «искусственное легкое» (для избирательного извлечения CO₂).

Нити для прочих медицинских материалов. М. н. применяют для изготовления эластичных бинтов и чулок, которые используют при заболеваниях вен нижней конечности. К этим изделиям предъявляют ряд специфич. требований (хорошая растяжимость, воздухопроницаемость, равномерное распределение давления на всех участках поверхности тела и др.). Для их изготовления используют гл. обр. нити из капрона (обычные и эластик). При выработке чулок часто вместе с капроновыми применяют резиновые или высокоэластичные полиуретановые нити (спандекс).

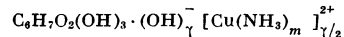
Широко распространено лечебное белье из нитей и пряжи хлорин, применяемое при заболеваниях периферич. нервной системы (радикулит, полиартрит и др.). Это белье обладает физиотерапевтич. действием, к-рое, как полагают, обусловлено электр. свойствами волокон хлорин.

Лит.: Вольф Л. А., Меос А. И., Волокна специального назначения, М., 1971; Biomedical polymers, ed. by A. Reimbaum, M. Shen, N. Y., 1971; Encyclopedia of polymer science and technology, т. 15, N. Y. — [а. о.], 1971, р. 270; М и к р и т и ч е в а З. В. [и др.], Текст. пром-сть, № 12, 11 (1961); № 5, 29 (1962); Лебедев Л. В., Плоткин Л. Л., Ортопедия, травматология и протезирование, № 2, 49 (1961). Л. А. Вольф.

МЕДНОАММИАЧНЫЕ ВОЛОКНА (cupri-ammonic fibers; Kupferfasern; fibres cupri-ammoniaques) — искусственные волокна, получаемые из целлюлозы. М. в. производится в виде непрерывных (текстильных) нитей и штапельного волокна.

Получение. Приготовление прядильного р-ра заключается в растворении химически очищенной хлопковой или благородной древесной целлюлозы в медноаммиачном р-ре. Последний получают из гидроокиси или основных солей меди и конц. р-ра аммиака (содержание NH₃ не менее 25%), взятого

в избытке. В результате реакции между компонентами р-ра образуется основание — куприаммингидрат [Cu(NH₃)_m(OH)₂, где m ≤ 4], к-рое в воде и р-рах аммиака диссоциировано на 65—70%. При взаимодействии этого основания с целлюлозой образуется сложное комплексное соединение, к-рое м. б. описано суммарной ф-лой



где γ — число OH-групп в 100 элементарных звеньях макромолекулы целлюлозы, связанных с OH⁻-ионами. Обычно значение γ производственных прядильных р-ров колеблется от 200 до 220, а содержание целлюлозы в р-ре — от 7,5 до 11%.

Применяемая для производства М. в. целлюлоза должна иметь степень полимеризации не ниже 800—1000 и содержать не более 3,0—3,5% низкомолекулярных фракций, т. к. в противном случае получаются волокна пониженной прочности. Перед растворением целлюлозу для повышения ее реакционной способности измельчают и увлажняют (добавляют до 100% воды от массы сухой целлюлозы).

Прядильные р-ры приготавливают двумя способами: однофазным и двухфазным. По первому из них водный кислый р-р медного купороса нейтрализуют р-ром соды или аммиака. При этом осажается гидроксид меди, к-рую промывают, отжимают и смешивают с конц. р-ром аммиака. В полученной смеси растворяют влажную целлюлозу. На 0,4 кг металлич. меди и 0,7—1,0 кг аммиака берут 1 кг целлюлозы; растворение последней происходит при 15—20 °С и интенсивном перемешивании. Вязкость полученного прядильного р-ра составляет 800 ка; без доступа воздуха он вполне стабилен. После тщательного перемешивания прядильный р-р фильтруют через частую никелевую сетку, а затем из него под вакуумом, обычно при 20—25 °С, удаляют пузырьки воздуха, вместе с к-рыми улетучивается ок. 30—40% аммиака. При этом р-р становится более стабильным и облегчается формирование из него волокна по водному способу (см. ниже). В результате перемешивания, фильтрации и дегазации прядильного р-ра степень полимеризации целлюлозы снижается до 400—450.

По двухфазному способу прядильный р-р готовят с использованием основной соли меди — 5Cu(OH)₂·2CuSO₄. Для этого водный кислый раствор медного купороса частично нейтрализуют содой или аммиаком, добавляя лишь 5/7 от необходимого количества основания. Высадившуюся основную соль меди смешивают с конц. р-ром аммиака и загружают в эту смесь влажную целлюлозу. При этом целлюлоза набухает и лишь частично переходит в р-р. Затем в растворитель добавляют NaOH для перевода основной соли меди в гидроксид меди. После этого происходит полное растворение целлюлозы. Последующие операции такие же, как при однофазном способе получения.

Прядильный р-р, полученный по второму способу, отличается более высокой (примерно на 20%) вязкостью и меньшей стойкостью к обработке водой при формировании.

М. в. формируют по мокрому двухванному способу. При водном способе формирования применяют герметически закрытые конич. прядильные воронки, в верхней части к-рых расположены фильеры. Вокруг фильеры расположены отверстия для подачи в воронку осадительной ванны (умягченной воды). Струйки прядильного р-ра, выходящие из фильеры, опускаются вниз, увлекаемые током воды. При этом толщина струек постепенно уменьшается и на выходе из воронки становится в 100—200 раз меньше первоначальной. Одновременно вода частично разлагает медно-целлюлозный комплекс. При этом аммиак и часть меди переходят в осадительную ванну; γ снижается до значений ниже 100. Для прядильного р-ра, получен-

ного по однофазному способу, темп-ра осадительной ванны составляет 70—75 °С, по двухфазному — 45—50 °С. При формировании текстильных нитей применяют воронки высотой 150 мм и диаметром 60—70 мм и фильеры с числом отверстий от 10 до 100, при формировании штапельного волокна — воронки высотой 500—600 мм и диаметром 150—165 мм и фильеры с числом отверстий от 1500 до 3000. Диаметр отверстий фильеры в обоих случаях составляет 1,0—1,2 мм. Скорость формирования текстильных нитей 30—60, штапельного волокна — 35—50 м/мин. Выходящее из воронки волокно поступает во вторую ванну (1,5—2,0% -й р-р H_2SO_4).

Щелочной способ формирования М. в. осуществляют на тех же *прядильных машинах* и в тех же условиях, что и формирование *вискозного волокна*. Прядильный р-р из фильеры поступает в первую ванну (р-р NaOH концентрацией 40 г/л), в котором медноаммиачное комплексное соединение целлюлозы превращается в нерастворимую меднонатронную целлюлозу с соотношением (по массе) $C_6H_{10}O_5 : Cu : Na \approx 1,0 : 0,5 : 0,5$. Затем волокно поступает во вторую ванну (р-р H_2SO_4), где формирование заканчивается. Для получения текстильных нитей и штапельного волокна применяют фильеры с таким же числом отверстий, как при формировании по водному способу. Однако в этом случае диаметр отверстий фильеры не превышает 0,08 мм. Вытяжка волокон в первой ванне составляет всего 20—30%.

Операции по отделке и сушке М. в., полученных различными способами формирования, примерно одинаковы. Текстильные нити или штапельные жгуты обрабатывают слабым р-ром H_2SO_4 для удаления меди, промывают, обрабатывают мылом или авиаживым составом и сушат при 65—75 °С. Если необходимо получить волокна повышенной мягкости, эти операции повторяют. Штапельные жгуты режут на отрезки 30—40 мм (при переработке по хлопко-прядильной системе) или 60—100 мм (при переработке по шерстяным системам) и дополнительно разрыхляют.

При формировании М. в. по обоим способам выделяются менее вредные продукты и в меньших количествах, чем при получении вискозного волокна. Однако большие расходы меди, аммиака и воды (особенно при формировании М. в. водным способом) обуславливают необходимость проведения дополнительных операций для полной регенерации меди, аммиака и очистки воды.

Свойства и применение. Толщина М. в., формуемых по водному способу, вследствие большой фильерной вытяжки очень мала (0,15—0,3 *текс*) и легко может быть снижена до значения менее 0,1 *текс*. Такие М. в. — самые тонкие из всех известных химич. волокон. Кроме того, они обладают равномерной структурой, большой мягкостью, низкой плотностью, высокой скоростью накрашивания, эластичностью, но невысокой прочностью (15—18 *гс/текс*).

Свойства М. в., формуемых по щелочному способу, аналогичны свойствам вискозных волокон. Наличие ориентированного поверхностного слоя в структуре таких волокон затрудняет диффузию красителей в глубь волокон и уменьшает их эластичность и мягкость. Однако прочность М. в. щелочного формирования обычно несколько выше, чем у волокон, получаемых по водному способу.

Медноаммиачные штапельные волокна применяют, в основном, для производства ковров и сукна, а тонкие (5—10 *текс*) комплексные нити — для выработки трикотажных изделий, чулок и легких тканей. Для технич. целей М. в. почти не применяют из-за низкой прочности, хотя известны способы получения нитей с прочностью 55 *гс/текс*.

Стоимость М. в. несколько выше, чем вискозных волокон, гл. обр. из-за высокой стоимости химически очищенной хлопковой или высокооблагороженной древес-

ной целлюлозы. Поэтому выпуск М. в. постепенно снижается и в 1973 составил лишь ок. 1% от мирового производства химич. волокон. В сравнительно крупном масштабе М. в. производят в СССР (штапельное волокно), ФРГ и Японии (текстильные нити).

М. в. — один из наиболее старых видов искусственных волокон. В производственном масштабе эти волокна впервые были выпущены в Германии в 1897.

Лит.: Пакшвер А. Б., Технология медноаммиачного волокна, М. — Л., 1947.

А. Б. Пакивер.

МЕЖДУНАРОДНАЯ СИСТЕМА ЕДИНИЦ, СИ (International System of Units, Internationale Einheitensystem, Système International d'Unités) — универсальная система единиц физич. величин для всех отраслей науки и техники; принята в 1960 XI Генеральной конференцией по мерам и весам и одобрена рядом Международных организаций. К началу 1974 38 стран (в том числе Австрия, Болгария, Венгрия, ГДР, Италия, Канада, СССР, Франция, ФРГ, Чехословакия, Швеция) ввели Международную систему единиц в качестве обязательной или факультативной. Внедрение СИ устранил многообразие системных и внесистемных единиц, вызывающее значительные затруднения в обработке результатов научных исследований, при проектировании, строительстве и эксплуатации производственных объектов и оборудования, а также в процессе преподавания научных дисциплин. Важнейшие достоинства СИ по сравнению с применяемыми системами — универсальность, унификация единиц, удобные для практики размеры основных, дополнительных и большинства производных единиц, когерентность (отсутствие коэффициентов пропорциональности в физич. ур-ниях, определяющих размеры производных единиц), простота записи расчетных ф-л. Кроме того, внедрение СИ в науку и торговлю приведет к улучшению взаимопонимания при развитии научно-технич. и торговых связей между странами.

СИ положена в основу окончательной редакции государственного стандарта «Единицы физических величин», одобренной Государственным комитетом стандартов Совета Министров СССР для обязательного применения во вновь разрабатываемых или пересматриваемых стандартах всех видов (в том числе и на средства измерений), в нормативно-технич. документации, при преподавании во всех учебных заведениях (в средних школах, в высших и средних специальных учебных заведениях и др.) и в научно-технич., общественно-политич. и экономич. литературе.

СИ содержит семь основных величин и соответственно семь основных единиц (т. е. единиц, размеры к-рых устанавливаются по определениям), две дополнительные и большое число производных величин и соответствующие им дополнительные и производные единицы. К основным величинам СИ относятся: длина с единицей м е т р (м), масса с единицей к и л о г р а м м (кг), время с единицей с е к у н д а (с), сила электрич. тока с единицей а м п е р (А), термодинамич. темп-ра Кельвина с единицей к е л ь в и н (К), сила света с единицей к а н д е л а (кд) и количество вещества с единицей м о л ь (моль). Следует отметить, что масса и количество вещества — понятия не тождественные. Определение моля, принятое XIV Генеральной конференцией по мерам и весам: «Моль — количество вещества системы, содержащей столько же структурных элементов, сколько содержится атомов в нуклиде ^{12}C массой 0,012 кг (точно). При применении моля структурные элементы должны быть специфицированы и могут быть атомами, молекулами, ионами, электронами и др. частицами или специфицированными группами частиц».

К дополнительным величинам (т. е. к величинам, не являющимся ни основными, ни производными) относятся: плоский угол с единицей р а д и а н (рад) и телесный угол с единицей с т е р а д и а н (ср).

Размер производных единиц принимается на основании физич. законов, устанавливающих связь между физич. величинами; они образуются как когерентные единицы. Так, единица силы — ньютон (Н) устанавливается из второго закона Ньютона $F = ma$, как сила $F = 1$ Н, сообщаящая телу массой $m = 1$ кг ускорение $a = 1$ м/с² в направлении действия силы. Единица теплопроводности устанавливается из ур-ния

для стационарного режима теплопроводности $\lambda = \frac{q}{\text{град } t}$ как теплопроводность вещества $\lambda = 1$ Вт/(м·К), в к-ром при стационарном режиме с поверхностной плотностью теплового потока $q = 1$ Вт/м² устанавливается температурный градиент $\text{град } t = 1$ К/м.

В М. с. е. размер электрич. и магнитных единиц устанавливается из ур-ний электромагнитного поля, записанных в рационализованной форме. Рационализация ур-ний электромагнитного поля имеет целью исключение безразмерных коэффициентов 4π и $1/4\pi$ из всех соотношений, в к-рых наличие этих коэффициентов не оправдано, и введение их в соотношения для явлений, характеризующих осевую или сферич. симметрий. Для рационализации ур-ний электромагнитного поля, записанных в нерационализованной форме, приписывают: 1) множитель 4π к след. величинам — D (электрич. смещение), ψ_D (поток электрич. смещения), H (напряженность магнитного поля), F (магнитодвижущая сила), r_m (магнитное сопротивление), ϵ_a и ϵ_0 (абсолютная диэлектрич. проницаемость и диэлектрич. постоянная), 2) множитель $1/4\pi$ — к K_m (магнитная восприимчивость), g_m (магнитная проводимость), μ_a и μ_0 (абсолютная магнитная проницаемость и магнитная постоянная).

Решением XIV Генеральной конференции по мерам и весам приняты собственные наименования паскаль (Па) для единицы давления и механич. напряжения и сименс (См) — для единицы электрич. проводимости. Определение паскаля: «Паскаль — давление, вызываемое силой 1 Н, равномерно распределенной по нормальной к ней поверхности». Определение сименса: «Сименс — электрич. проводимость проводника сопротивлением 1 Ом».

Для сокращения количества значащих цифр в числе при выражении значений величин, полученных в результате расчетов или измерений, следует применять кратные и дольные единицы от единиц СИ, образуемые умножением исходных единиц на число 10, возведенное в соответствующие положительные или отрицательные степени. Наименования десятичных кратных и дольных единиц образуются присоединением приставок к наименованиям исходных единиц. Так, 150 000 000 000 Ом·м = 150 Тераом·метров; 0,000 000 006 Вт = 6 нВт (нановатт). Не допускается применение подряд двух и более приставок к простому наименованию единицы; так, вместо микромикрофарады, т. е. миллионной доли от миллионной доли фарады, следует применять пикофараду (пФ), равную 10^{-12} Ф, т. е. биллионной доле фарады. Допускается ограниченное применение приставок деци (10^{-1}), санти (10^{-2}), дека (10^1), гекто (10^2) только в наименованиях дольных и кратных единиц, получивших широкое распространение (напр., дециметр, сантиметр, декалитр). В сложном наименовании единицы приставку присоединяют к наименованию первой единицы; не рекомендуется применение приставок в знаменателе обозначения единицы сложного наименования. Рекомендуется использовать приставки таким образом, чтобы числовые значения величин лежали в пределах 0,1—1000. Приставками для образования кратных и дольных единиц служат: тера (Т) — 10^{12} , гига (Г) — 10^9 , мега (М) — 10^6 , кило (к) — 10^3 , милли (м) — 10^{-3} , микро (мк) — 10^{-6} , нано (н) — 10^{-9} , пико (п) — 10^{-12} , фемто (ф) — 10^{-15} , атто (а) — 10^{-18} . Вместо микрона (мк) следует применять микрометр (мкм).

Наравне с единицами СИ допускается применение ряда единиц, не могущих быть изъятыми в ближайшее время, напр. минута (мин), час (ч), сутки (сут) — для времени; центнер (ц) и тонна (т) — для массы; градус Цельсия ($^{\circ}\text{C}$) — для темп-ры; угловые градусы ($^{\circ}$), минута ($'$) и секунда ($''$) — для плоского угла; гектар (га) — для площади; литр (л) — для объема и вместимости.

Допускается к временному применению с постепенным изъятием из употребления ряд единиц — калория (кал), килограмм-сила (кгс), рад, рентген (Р), кюри (Ки), бар и основанные на них единицы ангстрем (А), карат (кар), лошадиная сила (л. с.) и др. Обозначения единиц, названных в честь ученых (напр., ампер, бел, ватт, вольт), следует писать с большой (заглавной) буквы в соответствии с решениями Генеральных конференций по мерам и весам.

При прямом шрифте текста следует для обозначений единиц применять прямой шрифт, а при курсивном шрифте текста — курсивный шрифт (в «Энциклопедии полимеров», подготовка к-рой началась до принятия этого решения, почти все обозначения единиц набираются курсивом).

Особое внимание следует обратить на то, что килограмм (кг), грамм (г), тонна (т) являются единицами массы, а не веса или силы тяжести, а килограмм на кубический метр (кг/м³), грамм на кубический сантиметр (г/см³) — единицами плотности (в том числе средней и насыпной), а не единицами удельного веса (насыпного или объемного веса). Масса тела — скалярная величина — в технике определяется как результат взвешивания тела на весах. Значение массы не зависит от значения ускорения свободного падения в пункте измерения или определения. Сила тяжести и вес тела — векторные величины и в общем случае не являются синонимами. Сила тяжести тела определяется в соответствии со вторым законом Ньютона $\vec{F} = mg$, где m — масса тела в кг (в СИ), \vec{g} — ускорение свободного падения в м/с² (в СИ), \vec{F} — сила тяжести в Н (в СИ). Значение силы тяжести зависит от значения ускорения свободного падения в пункте измерения или определения. Вес тела — сила, действующая на опору или на нить подвеса. Вес тела м. б. определен по ф-ле $\vec{P} = m(\vec{g} \pm \vec{a})$, где \vec{a} — ускорение, сообщаемое телу. Т. обр., вес тела зависит и от ускорения свободного падения \vec{g} и от ускорения тела \vec{a} . Если ускорение, сообщаемое телу, равно нулю ($\vec{a} = 0$), вес тела равен силе тяжести. Силу тяжести и вес тела определяют с помощью динамометрич. приборов в условиях относительного покоя тела и динамометра.

Единицами веса и силы тяжести, как и любой силы, являются в СИ ньютон (Н), кратные и дольные от ньютона; в системе СГС — дина; внесистемные единицы — килограмм-сила (кгс), грамм-сила (гс) и тонна-сила (тс).

В основных технич. характеристиках полимерных тел приводятся их масса (а не вес!) и плотность (а не удельный вес!).

Безразмерную величину, определяемую отношением плотности рассматриваемого вещества к плотности условного стандартного вещества (воды для твердых и жидких тел и воздуха для газов в определенных физич. условиях), следует называть относительной плотностью (а не удельным весом или относительным удельным весом). Аналогично неправильно применять термины «атомный вес», «молекулярный вес», «эквивалентный вес», «закон сохранения веса веществ», «молекулярно-весовое распределение», «весовая концентрация», «весовое содержание в %» вместо терминов «относительная атомная масса», «относительная молекулярная масса», «эквивалентная масса», «закон сохранения массы вещества», «молекулярно-массовое распределе-

Соотношения между нек-рыми единицами, подлежащими изъятию, и единицами СИ

Величина	Единица, подлежащая изъятию	Значение в единицах СИ, кратных и дольных от них
Сила; вес	1 кгс	9,806 65 Н \approx 10 Н
	1 тс	9,806 65 кН \approx 10 кН
	1 гс	9,806 65 мН \approx 10 мН
Уд. сила; уд. вес	1 кгс/м ³	9,806 65 Н/м ³ \approx 10 Н/м ³
	1 гс/см ³	9,806 65 кН/м ³ \approx 10 кН/м ³
	1 тс/м ³	9,806 65 МПа \approx 10 МПа
Давление; механич. напряжение	1 кгс/см ² = 1 ат	98,066 5 кПа \approx 100 кПа = 0,1 МПа
	1 кгс/мм ²	9,806 65 МПа \approx 10 МПа
	1 мм вод. ст. = 1 кгс/м ²	9,806 65 Па \approx 10 Па
	1 мм рт. ст. }	133,322 Па \approx 133 Па
	1 торр }	133,322 Па \approx 133 Па
Кинематич. вязкость	1 бар	100 кПа = 0,1 МПа
	1 мбар	100 Па = 0,1 кПа
	1 гбар	10 МПа
	1 юбар	100 МПа
	1 Ст (стокс) = 1 см ² /с	10 ⁻⁴ м ² /с
Динамич. вязкость	1 сСт (сантистокс)	1 мм ² /с
	1 П (пуаз)	0,1 Па·с
Характеристическая вязкость	1 сП (сантипуаз)	1 мПа·с
	1 дл/г (дениметр на грамм)	0,1 м ³ /кг = 100 л/кг
Ударная вязкость	1 кгс·см/см ²	980,665 Дж/м ² \approx 1 кДж/м ²
Работа	1 кгс·м	9,806 65 Дж \approx 10 Дж
	1 л·атм	101,328 Дж \approx 101 Дж
Количество теплоты	1 кал	4,1868 Дж
	1 ккал	4,1868 кДж
Мощность	1 Мкал	4,1868 МДж
	1 Гкал	4,1868 ГДж
	1 эВ	1,602 19·10 ⁻¹⁹ Дж
	1 л. с.	735,499 Вт
Газопроницаемость (объемная)	1 ккал/ч	1,163 Вт
	1 кал/с	4,186 8 Вт
	1 см ² /(с·кгс/см ²)	1,019 72·10 ⁻⁹ м ² /(с·Па)
Газопроницаемость (массовая)	1 г/(с·см·кгс/см ²)	1,019 72·10 ⁻⁶ кг/(с·м·Па)
Проницаемость пористых сред	1 Д (дарси)	1,019 72·10 ⁻¹² м ² \approx 1 мкм ²
Линейная плотность нити	1 денье	0,111·10 ⁻⁶ кг/м \approx \approx 0,111 мг/м
Прочность нити на разрыв	1 гс/текс	\approx 10 кПа·м ³ /кг
	1 ркм (разрывной километр)	
Уд. теплота	1 ккал/кг = 1 кал/г	4,186 8 кДж/кг
Теплопроводность	1 кал/(с·см·°С)	418,68 Вт/(м·К) = 418,68 Вт/(м·°С)
	1 ккал/(ч·м·°С)	1,163 Вт/(м·К) = 1,163 Вт/(м·°С)
Уд. теплоемкость	1 ккал/(кг·°С) = 1 кал/(г·°С)	4,1868 кДж/(кг·К) = 4,1868 кДж/(кг·°С)
	1 ккал/(ч·м ² ·°С)	1,163 Вт/(м ² ·К) = 1,163 Вт/(м ² ·°С)
Кoeff. теплообмена (теплоотдачи) и теплопередачи	1 ккал/(с·см ² ·°С)	41,868 кВт/(м ² ·К) = 41,868 кВт/(м ² ·°С)
	1 м ² /ч	277,78·10 ⁻⁶ м ² /с
Температуропроводность	1 м ² /ч	277,78·10 ⁻⁶ м ² /с
Электрич. момент диполя	1 Д (дебай)	3,335 64·10 ⁻³⁰ Кл·м
Экспозиционная доза фотонного излучения	1 Р (рентген)	2,58·10 ⁻⁴ Кл/кг
	1 Р/с	2,58·10 ⁻⁴ А/кг
Мощность экспозиционной дозы фотонного излучения	1 Р/мин	4,30·10 ⁻⁶ А/кг
	1 Р/ч	7,17·10 ⁻⁸ А/кг
	1 рад	0,01 Дж/кг
Доза излучения	1 бар	0,01 Дж/кг
	1 рад/с	0,01 Вт/кг
Эквивалентная доза излучения	1 рад/ч	2,778·10 ⁻⁶ Вт/кг
	1 рад/с	0,01 Вт/кг
Мощность эквивалентной дозы излучения	1 рад/с	0,01 Вт/кг
	1 бар/с	0,01 Вт/кг
Активность нуклида в радиоактивном источнике	1 Ки (кюри)	3,7·10 ¹⁰ с ⁻¹
	1 резерфорд	10 ⁶ с ⁻¹

ние», «массовая концентрация» (или «концентрация по массе»), «массовое содержание в %» (или «массовая доля в %»).

В Международном стандарте ИСО 31/VII приведены след. определения: 1) «Относительная атомная масса элемента есть отношение средней массы атома природной смеси изотопов элемента к $1/12$ массы атома нуклида ^{12}C ». 2) «Относительная молекулярная масса вещества есть отношение средней массы молекулы природной смеси изотопов вещества к $1/12$ массы атома нуклида ^{12}C ». При этом указывается, что ранее относительную атомную массу называли атомным весом, а относительную мол. массу — мол. весом.

При переводе системных или внесистемных единиц, отличных от единиц СИ, в единицы СИ (см. таблицу) должна быть сохранена их точность: число значащих цифр должно быть таким, чтобы при переводе точность не была уменьшена или увеличена. С этой целью заданное значение величины умножают на переводной коэффициент без его округления, а затем полученный результат округляют до требуемого числа значащих цифр.

Л. Р. Стоцкий.

МЕЖФАЗНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ, поликонденсация на границе раздела фаз (interfacial polycondensation, Interphasen-Polykondensation, polycondensation interfaciale) — поликонденсация, протекающая на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей или жидкости и газа. М. п. — гетерогенный необратимый процесс, скорость к-рого лимитируется скоростью диффузии реагентов. Наиболее подробно изучена поликонденсация на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей.

Поликонденсация на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей. Для проведения М. п. этого типа исходные реагенты растворяют раздельно в двух несмешивающихся жидкостях (фазах). Напр., при получении полиамидов или полиэфиров в качестве одной из жидкостей, как правило, применяют воду, в к-рой растворяют соответственно диамин или бисфенол. Другой жидкостью служит органич. растворитель, химически инертный к исходным реагентам (напр., бензол), в к-ром растворяют дихлорангидрид дикарбоновой к-ты. При контакте указанных р-ров на границе раздела фаз мгновенно образуется полимер. Для более полного контакта реагирующих соединений фазы обычно перемешивают.

При синтезе полиамидов или полиуретанов на границе раздела фаз образуется тонкая полимерная пленка, удаление к-рой немедленно приводит к образованию новой пленки. Так. обр., полимер может непрерывно удаляться из зоны реакции до полного исчезновения мономеров. В других случаях образующаяся на границе раздела фаз пленка полимера, как правило, не обладает достаточной прочностью и поэтому ее нельзя удалять из зоны реакции.

Для проведения М. п. наиболее удобны мономеры с высокой реакционной способностью (дихлорангидриды дикарбоновых к-т, диамин и бисфенолы), т. к. время контакта реагентов в этом случае значительно меньше, чем при проведении поликонденсации др. методами. Кроме того, высокая реакционная способность мономеров позволяет осуществлять М. п. при низких темп-рах, когда побочные реакции практически не идут. При М. п. допустимо наличие в мономерах инертных примесей, к-рые действуют как разбавители и не вступают во взаимодействие с мономерами. Такими примесями являются, напр., в диамине — вода и минеральные соли нейтрального характера, в дихлорангидриде дикарбоновой к-ты — органич. растворители. Присутствие в реакционной среде монофункциональных реакционноспособных соединений влияет на М. п. таким же образом, как и на поликонденсацию, проводимую др. методами (см. Поликонденсация).

Последовательность введения мономеров в реакционную среду оказывает существенное влияние на мол. массу и выход образующегося полимера. Напр., при получении полиамидов значительная мол. масса достигается только при добавлении р-ра дихлорангидрида дикарбоновой к-ты к р-ру диамина. Выход полимера и его мол. масса увеличиваются также, если интенсивно перемешивать р-р мономера, к которому приливают второй компонент.

Мол. масса и выход полимера зависят также от концентрации мономеров. Для достижения максимальных значений мол. массы и выхода полимера необходимо, чтобы молярные концентрации реагентов в зоне протекания реакции были одинаковы (соблюдение принципа эквимольности). Последние определяются концентрацией мономеров в несмешивающихся фазах и их диффузией в слой, прилегающий к поверхности раздела.

Различное соотношение объемов фаз (при постоянной концентрации мономеров в этих фазах) практически не оказывает влияния на мол. массу образующихся полимеров. В этом случае при любом избытке одного из реагентов (объема фазы) в зоне реакции достигается одно и то же соотношение исходных реагентов, определяющее только скоростью диффузии этих реагентов в зону реакции. Скорость диффузии зависит от концентрации реагентов в р-ре и не зависит от объема фазы.

М. п. может осуществляться в водной и органич. фазах вблизи границы их раздела или на самой этой границе, т. е. везде, где возможно взаимодействие исходных реагентов. Установлено, что рост макромолекулы полиамидов начинается вблизи границы раздела фаз со стороны органич. фазы, а полиэфиры — со стороны водной фазы.

Влияние характера границы раздела фаз на М. п. окончательно не выяснено. Установлено лишь, что, как правило, чем больше поверхностное натяжение на границе раздела, тем больше мол. масса образующегося полимера. Не исключено, что граница раздела может оказывать ориентирующее влияние на исходные реагенты и способствовать регулированию роста цепей макромолекул.

Константы скоростей М. п. близки к константам скоростей радикальных и ионных реакций, напр. для наиболее быстрых реакций между дихлорангидридами дикарбоновых к-т и диаминами они составляют 10^2 — 10^6 л/(моль·сек).

М. п. протекает в диффузионной области, при этом скорость процесса в основном определяется скоростью обновления поверхности раздела фаз. Обычно М. п. проводят при комнатной температуре. Повышению темп-ры реакции, как правило, приводит к уменьшению выхода и мол. массы образующегося полимера. Однако при получении ароматич. полиамидов отмечается нек-рое увеличение мол. массы полимера при повышении темп-ры.

Тип органич. растворителя определяет распределение реагентов между фазами, скорость диффузии реагентов, скорость основной и побочных реакций, поверхностное натяжение на границе раздела фаз, характер взаимодействия полимеров с растворителем и др. В большинстве случаев для получения полимеров с наибольшей мол. массой и наибольшим выходом растворитель подбирается опытным путем. Существует точка зрения, согласно к-рой наилучшим растворителем является соединение, к-рое вызывает нек-рое набухание образующегося полимера. В зависимости от характера взаимодействия растворителя с образующимся полимером последний может находиться в реакционной системе в виде ненабухшего или частично набухшего осадка или в р-ре.

В качестве «второго» растворителя обычно используют воду, однако известны и системы, состоящие из

двух несмешивающихся органич. жидкостей [напр., тетрагидроэтилен — этиленгликоль, ксилол (или толуол) — этиленгликоль]. Такие системы не обладают какими-либо преимуществами по сравнению с водными системами; их взаимная смешиваемость, как правило, выше, чем у водных, и, кроме того, в этих системах образуются полимеры с меньшим выходом и сравнительно невысокой мол. массой.

Использование при М. п. эмульгаторов способствует увеличению поверхности раздела фаз, что приводит к повышению выхода полимера и, в нек-рых случаях, к увеличению мол. массы. Наиболее распространенный эмульгатор при М. п. — натриевая соль сульфолауриновой к-ты.

Одно из условий успешного проведения М. п. — наличие в реакционной среде акцепторов веществ (обычно хлористый водород), выделяющихся в ходе реакции. Наилучшие акцепторы хлористого водорода — сильные основания (напр., NaOH, KOH); при этом молярное соотношение акцептор : дихлорангидрид составляет 2 : 1. Возможно применение и слабых оснований, напр. Na_2CO_3 , но в этом случае небольшие мол. масса и выход полимера достигаются при молярном соотношении карбонат натрия : исходный реагент, равном 4 : 1. Бикарбонат натрия — слишком слабое основание для использования его в качестве акцептора HCl. Напр., если получать полиамид в присутствии бикарбоната натрия, диамин сам служит акцептором, что приводит к образованию полимеров с более низким выходом и меньшей мол. массой. Использование в качестве акцептора органич. оснований (напр., пиридина и др. третичных аминов) приводит к образованию полимера со значительно более низким мол. массой и выходом, чем при применении неорганич. оснований.

Синтез полимеров методом М. п. обычно сопровождается побочными реакциями, из к-рых наиболее важны образование циклов и гидролиз исходных реагентов (см. *Обменные реакции*). Гидролизу могут подвергаться дихлорангидриды дикарбоновых к-т, бис-хлорформаты, диизоцианаты и др. Наиболее подробно изучен гидролиз дихлорангидридов. Энергия активации этой реакции в системе вода — органич. растворитель для алифатич. и ароматич. дихлорангидридов составляет ок. 42—54 кдж/моль (10—13 ккал/моль). Скорость гидролиза дихлорангидридов зависит от природы органич. фазы, темп-ры реакции, количества основания в водной фазе, скорости диффузии дихлорангидридов из органич. фазы в водную. С увеличением числа метиленовых групп в алифатич. дихлорангидридах склонность последних к гидролизу в гетерофазной системе уменьшается. Ароматич. дихлорангидриды более стойки к гидролизу, чем алифатические.

М. п. на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей — удобный и быстрый препаративный метод получения полимеров (в основном полиэфиры и полиамиды). Применение М. п. в промышленности ограничено необходимостью использовать дорогостоящие мономеры с высокой реакционной способностью (напр., дихлорангидриды дикарбоновых к-т), большими объемами фаз и затратами на регенерацию органич. растворителя. Этот метод поликонденсации целесообразно использовать для получения продуктов, синтез к-рых другими методами затруднен, напр. полимеров из термически нестойких мономеров, высокоплавких полимеров, высокодисперсных полимерных порошков.

Поликонденсация на границе раздела жидкостей — газ. Для проведения этого варианта М. п. один из мономеров (диамин, бисфенол, дитиол) растворяют в воде, а другой (недоокис углерода, дихлорангидриды дикарбоновых к-т) в смеси с газом-носителем пропускают через этот р-р. В качестве газа-носителя применяют азот, воздух, пары органич. растворителей и др. Вспенивание р-ра приводит к увеличению длительности кон-

такта компонентов. Реагент газовой фазы полностью вступает в реакцию за время контакта. Высокомолекулярный продукт удается получить, если скорость реакции значительно превышает 10^2 л/(моль·сек).

Значение мол. массы и выход образующегося полимера подчиняются тем же закономерностям, что и в случае М. п. на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей. Исключение составляет влияние темп-ры: наибольшие значения мол. массы и выхода полимера наблюдаются при повышенной темп-ре. В случае применения легкокипящих, нестойких к гидролизу реагентов (оксалилхлорида, фосгена и др.) выход полимера не превышает 60% от теоретического. Если используются высококипящие, стойкие к гидролизу дихлорангидриды ароматич. к-т, выход высокомолекулярного полимера близок к теоретическому.

Методом М. п. на границе раздела жидкость — газ получают полиамиды, полимочевины, политиоэфир и др. классы полимеров. Применяя несколько однотипных реагентов в жидкой или газовой фазах, легко получить сополимеры.

Непрерывный процесс с использованием пенного режима чрезвычайно производителен, легко управляем, допускает значительные изменения условий синтеза при стабильном качестве продукта, легко автоматизируется и весьма перспективен для промышленного использования.

М. п. была открыта в 1898, когда немецкий ученый Айнхорн описал способ получения полимеров при перемешивании 20%-ного толуольного р-ра фосгена с воднощелочным р-ром бифенола (гидрохинона, резорцина, пирокатехина). Однако работа Айнхорна была забыта и только с 1956—58 вновь привлекла внимание исследователей.

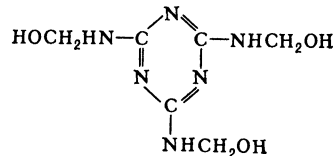
Лит.: Коршак В. В., Виноградова С. В., Невановская поликонденсация, М., 1972; Соколов Л. Б., Поликонденсационный метод синтеза полимеров, М., 1966; Морган П. У., Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, пер. с англ., Л., 1970; Фрунзе Т. М., Курашев В. В., Козлов Л. В., Усп. химии, 30, в. 5, 593 (1961). В. В. Курашев, В. Э. Никитов.

МЕЛАМИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ЛАКИ И ЭМАЛИ, меламино-алкидные лаки и эмали (melamine-formaldehyde varnishes and enamels, Melamin-Formaldehydlacke und Emaillen, vernis of émaux mélamine-formaldéhyde) — лакокрасочные материалы на основе смесей частично бутанолизированной меламино-формальдегидной смолы (ее содержание в смеси пленкообразующих составляет обычно до 35%) с тощей алкидной смолой. Отверждение этих материалов осуществляется в результате взаимодействия функциональных групп меламино-формальдегидной и алкидной смол; последняя служит также пластификатором лакокрасочных пленок. Обычно М.-ф. л. и э. отверждают при 100—140 °С в течение 20—60 мин после предварительной выдержки на воздухе в течение 10—20 мин. В нек-рых случаях, напр. при исправлении дефектов покрытий, применяют М.-ф. л. и э., высыхающие при 85 °С в течение 30 мин. Такие материалы содержат кислотный катализатор отверждения — дибутил- или бутилфосфорную к-ту (в виде 50%-ного р-ра в ксилоле). Для улучшения «рбзлава» в состав М.-ф. л. и э. иногда вводят кремнийорганич. жидкость. Покрытия из М.-ф. л. и э. превосходят покрытия из мочевинно-формальдегидных лаков и эмалей по антикоррозионным и декоративным свойствам, а также по стойкости к нагреванию. См. также Алкидные лаки и эмали.

М. М. Гольдберг.

МЕЛАМИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ (melamine-formaldehyde resins, Melamin-Formaldehyd-Harze, résines mélamine-formaldéhyde) — олигомерные продукты поликонденсации меламина с формальдегидом, способные превращаться в пространственные (сшитые) полимеры.

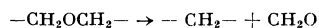
Получение. Представления о механизме образования М.-ф. с. во многом сходны с теми, к-рые развиты для мочевинно-формальдегидных смол. Особенность состоит в том, что все шесть атомов водорода в молекуле меламина при взаимодействии с формальдегидом могут замещаться метилольными группами. Характер образующихся начальных продуктов реакции в значительной мере зависит от соотношения исходных компонентов и темп-ры реакции. Присоединение первых трех молекул формальдегида (моно- и диметилолмеламины выделить не удалось) с образованием триметилолмеламина (см. ф-лу) — практически необратимый экзотермический процесс, протекающий с большой скоростью, не зависящей от рН среды.



Для молярного соотношения меламин/формальдегид, равного $1/3$, константа равновесия $k_{\text{равн}} = 0,04$ (80 °С). Последующее присоединение формальдегида к триметилолмеламину, приводящее к образованию пента- и гексаметилолмеламинов, — обратимый эндотермич. процесс. Для соотношения меламин/формальдегид, равного $1/6$, $k_{\text{равн}}$ составляет 3,78 при 60 °С и 1,46 при 80 °С. Т. обр., повышение темп-ры способствует образованию пента- и гексаметилолмеламинов. Избыток формальдегида также приводит к сдвигу равновесия реакции в сторону образования указанных соединений. Поэтому их получают обычно при молярном соотношении меламин/формальдегид соответственно $1/8$ и $1/12$. Темп-ра существенно влияет не только на скорость присоединения формальдегида к меламину, но и на скорость растворения последнего в используемом для реакции водном р-ре формальдегида. Выше 60 °С меламин растворяется быстро, и реакция практически протекает в гомогенной среде.

С очень высокой скоростью смолы образуются в кислой среде, причем процесс сопровождается гелеобразованием. В нейтральных и основных средах получается гл. обр. смесь метилолмеламинов, осаждающихся после охлаждения реакционной смеси в виде рыхлых масс. Поэтому синтез М.-ф. с. проводят сначала в слабоосновных средах (рН 8) для достижения высокой степени превращения меламина и высокого выхода метилолмеламинов, а затем вводят слабокислый катализатор и, во избежание гелеобразования, быстро завершают процесс.

В молекулах М.-ф. с. содержатся как метиленовые, так и диметилен-эфирные связи. Число простых эфирных связей в процессе отверждения при темп-рах выше 130 °С начинает возрастать, однако при 150—180 °С эти связи превращаются в метиленовые по схеме:



В отличие от процесса синтеза мочевинно-формальдегидных смол, содержание метанола в водных р-рах формальдегида, используемых для поликонденсации с меламином, не оказывает существенного влияния на свойства М.-ф. с. По-видимому, метилирование М.-ф. с. практически не сопровождается увеличением их гидрофильности, т. к. плотность трехмерной сетки этих смол значительно выше, чем у мочевинно-формальдегидных. Молярное соотношение меламин/формальдегид зависит от назначения М.-ф. с. и для смол, используемых в произ-ве пластмасс и лаков, составляет соответственно $1/2$ — $1/3$ и $1/8$ — $1/12$. Т. обр., при произ-ве пластмасс исходят в основном из триметилолмеламинов, в то время как при произ-ве лаков — из пента- и гексаметилолмеламинов, т. к. лаковыми смолами служат продукты частичной этерификации метилолмеламинов спиртами (при этом часть метилольных групп связывается спиртом и, следовательно, не участвует в образовании олигомера). Немодифицированные М.-ф. с. для лаков не

производит ввиду их высокой хрупкости и несовместимости с обычными лаковыми компонентами; о получении лаковых М.-ф. с. см. раздел «Модификация».

При получении М.-ф. с. для произ-ва пластмасс синтез метилолмеламинов обычно осуществляют при 80—90 °С и рН 8,0—8,5. Завершению образования метилольных производных соответствует значение водного числа 2—10 (количество воды в мл, пошедшее на титрование реакционного р-ра до появления помутнения, обусловленного выпадением метилолмеламинов из разб. водных р-ров). После этого р-р охлаждают до 50—60 °С и вводят кислотный катализатор, напр. моноуреид фталевой к-ты, служащий одновременно и катализатором отверждения; р-р смолы перемешивают и охлаждают до комнатной темп-ры. М.-ф. с. получают в виде водных р-ров концентрации 50—55% (по массе). Содержание свободного формальдегида в М.-ф. с. 1,0—1,5%, вязкость р-ра по вискозиметру ВЗ-4 90—180 сек. Водные р-ры М.-ф. с. нестабильны, их можно хранить в течение лишь 4—6 мес. Для увеличения продолжительности хранения М.-ф. с. обезвоживают в вакууме. Сухие порошки хранят в плотно закрытой таре.

Свойства. М.-ф. с.— аморфные продукты белого цвета, хорошо растворимые в воде и не растворимые в органич. растворителях. *Отверждение* М.-ф. с. происходит не только в кислой, но и в нейтральной и слабосредной средах. Скорость и глубина отверждения возрастают в присутствии кислотных катализаторов и при нагревании. Достаточно высокая водостойкость конечных продуктов, зависящая от степени отверждения, достигается уже после нагревания М.-ф. с. при 50—60 °С в отсутствие отвердителя или после смешения с катализатором, напр. солями аммония, при комнатной темп-ре. Существенный недостаток М.-ф. с.— выделение формальдегида в процессе переработки и эксплуатации, а также относительно высокая стоимость из-за относительной дороговизны меламина.

Продукты отверждения М.-ф. с.— бесцветные, прозрачные, светостойкие, легко окрашивающиеся полимеры, характеризующиеся хорошей дугостойкостью, теплостойкостью и относительно высокой водостойкостью (изделия выдерживают кипячение в воде).

Свойства отвержденных меламино-формальдегидных смол (без наполнителя) приведены ниже:

Плотность, г/см ³	1,45—1,56
Модуль упругости, Мн/м ² [кгс/см ²]	(50—55)·10 ² [(50—55)·10 ³]
Теплостойкость по Мартенсу, °С	160—240
Твердость по Роквеллу, шкала М	130—140
Прочность, Мн/м ² (кгс/см ²)	
при растяжении	40—56 (400—560)
при сжатии	150—200 (1500—2000)
при изгибе	55—98 (550—980)
Относительное удлинение, %	0,5
Ударная вязкость, кДж/м ² , или кгс·см/см ²	2,5—6,0
Диэлектрич. проницаемость при 1 Мгц	4,8
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 1 Мгц	0,09
Дугостойкость, сек	100—145
Водопоглощение за 24 ч, %	0,3—0,5

О свойствах отвержденных смол см. также *Аминоласты*, *Карбамидные клеи*.

Модификация. Для повышения диэлектрич. свойств, придания способности растворяться в органич. растворителях, улучшения совместимости с компонентами, входящими в состав лаков и эмалей, улучшения гигиенич. свойств и снижения стоимости М.-ф. с. обычно подвергают модификации.

Получение модифицированных М.-ф. с. может быть осуществлено в одну или две стадии. В первом случае часть меламина заменяют какой-либо модифицирующей добавкой, напр. мочевиной. Соотношение компонентов можно варьировать в широких пределах, однако наи-

более часто мольное соотношение меламин /мочевина/ формальдегид составляет 1/1/5. При сополиконденсации меламина и бензгуанина (2,4-диамино-6-фенил-1,3,5-триазина) с формальдегидом на 1 моль меламина берут обычно 0,2—0,3 моль бензгуанина. Технология синтеза таких смол не отличается от принятой для М.-ф. с.

При получении модифицированных М.-ф. с. в две стадии на первой синтезируют метилолмеламины или олигомеры, на второй в их водные р-ры вводят модификатор, напр. ди- или триэтаноламин, *n*-толуолсульфамид, фурфурол; для частичной этерификации по метилольным группам используют гл. обр. одноатомные спирты (метиловый или бутиловый).

Процесс получения, напр., этерифицированных бутиловым спиртом М.-ф. с. осуществляют след. образом. К предварительно нейтрализованному щелочью формалину добавляют меламин и смесь нагревают при 80 °С в течение времени, необходимого для того, чтобы проагировало 60% загруженного формальдегида. Затем, не прекращая перемешивания, вводят спирт с растворенным в нем фталевым ангидридом (катализатор). Реакцию при 85—90 °С продолжают до расщепления смеси на водный и олигомерный слои. Последний отделяют, промывают теплой водой, затем воду и частично спирт отгоняют при остаточном давлении 40—80 мм рт. ст. (1 мм рт. ст.= 133,322 н/м²) до получения р-ра нужной вязкости. В р-р вводят пластификатор (напр., касторовое масло) или р-р полиэфирной смолы (напр., глифталевой смолы в толуоле). Мольное соотношение меламин/формальдегид/бутанол обычно составляет 1/8/8.

Применение. Водные р-ры М.-ф.с. (12%-ные) используют для пропитки бумаги и картона с целью придания им высокой прочности во влажном состоянии. В качестве отвердителей при этом используют разб. сильные к-ты или соли, напр. квасцы. Бумага, содержащая 4—8% смолы (в расчете на сухую бумажную массу), обладает в мокром состоянии почти такой же прочностью, как и в сухом, а сопротивление излому возрастает даже в несколько раз. Прочность в сухом состоянии увеличивается на 10—15%.

Метиловые эфиры метилолмеламинов используют для противосадовой отделки тканей и придания им несминаемости. Усадка шерсти резко снижается при содержании смолы на ткани 3—15%. Отверждение осуществляют после нанесения олигомера на ткань (катализатором служит диамоцийфосфат). Для придания ткани водонепроницаемости используют метилолмеламины, частично этерифицированные высшими спиртами, напр. стеариновым или лауриловым. Модифицированные спиртами М.-ф. с. широко используют в смеси, напр. с алкидными смолами при приготовлении лаков и эмалей (см. *Алкидные лаки и эмали*, *Меламино-формальдегидные лаки и эмали*).

М.-ф. с., модифицированные диэтанололамином, триэтанололамином или *n*-толуолсульфамидом, используют при изготовлении дугостойких материалов с улучшенными электроизоляционными свойствами. Модифицирующие добавки служат также пластификаторами, улучшающими литьевые свойства смолы. Аналогичные свойства придает смоле фурфурол, способствующий, кроме того, повышению теплостойкости материала (см. *Аминоласты*). Для получения декоративного слоистого пластика, клеев, древесно-стружечных и древесно-волоконистых плит в качестве связующего широко используют меламино-мочевинно-формальдегидные смолы (см. *Карбамидные клеи*). Чем выше содержание меламина, тем более в готовом полимере проявляются свойства, присущие М.-ф. с., но тем выше его стоимость.

М.-ф. с., модифицированная бензгуанином (см. *Гуанино-формальдегидные смолы*), обладает улучшенными санитарно-гигиенич. свойствами: при эксплуа-

тации значительно меньше выделяется формальдегида (0,1—0,5 мг/л против 5 мг/л для аминопласта), изделия не загрязняются несмываемыми пятнами от пищевых продуктов (чая, кофе), характеризуются повышенной поверхностью твердостью, блеском, легко моются. Поэтому такие смолы рекомендованы для изготовления посуды. Кроме того, эти смолы отличает хорошая текучесть, возможность широко варьировать скорости отверждения, а отвержденные продукты — устойчивы к деструкции (термоокислительной, гидролитической).

Лит.: Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, 2 изд., М.—Л., 1966; Лазарев А. И., Сорокин М. Ф., Синтетические смолы для лаков, М.—Л., 1953; Хувинок Р., Ставерман А. (Сост.), Химия и технология полимеров, пер. с нем., т. 2, М.—Л., 1966; Голдинг Б., Химия и технология полимерных материалов, пер. с англ., М., 1963; В а с h t a n n А., B e r g t T., Aminoplaste, 2 Aufl., Lpz., 1970; Технология пластических масс, под ред. В. В. Коршака, М., 1972.

Г. М. Цейтлин.

МЕМБРАНЫ ИОНИТОВЫЕ (ionite membranes, Ionenaustauschermembranen, membranes échangeuses d'ions) — пленки или пластины из *ионитов* или из композиций, включающих иониты.

Классификация. М. и. обычно классифицируют по их структуре на две основные группы: гомогенные и гетерогенные.

Гомогенные М. и. состоят только из ионообменного компонента. При сильном увеличении (в 500—1000 раз) в структуре гомогенных М. и. можно заметить неоднородности, однако, как правило, размеры этих неоднородностей сравнимы с длинами волн видимой части света. Поэтому такие М. и. обычно прозрачны.

Гетерогенные М. и. содержат два и более компонента. В таких мембранах частицы ионита размером 1—50 мкм распределены в инертном (т. е. не обладающем ионообменными свойствами) термопластичном полимере, придающем М. и. эластичность и механич. прочность. Гетерогенные М. и. могут быть разделены физич. способами (напр., экстракцией) на два компонента.

Близки по свойствам и строению гомогенным М. и. интерполимерные и т. наз. привитые мембраны. В *и н т е р п о л и м е р н ы х* М. и., получаемых совмещением в р-ре двух полимеров, химич. связи между макромолекулами обычно не образуются. *П р и в и т ы е* М. и. получают прививкой на инертную полимерную основу мономера с ионогенными группами или группами, способными после соответствующих химич. превращений придавать пленке ионогенные свойства.

М. и. подразделяют также по типу ионогенных групп или способам их введения. По аналогии с ионитами М. и. классифицируют: 1) по знаку заряда ионогенных групп — на катионитовые (катинообменные), анионитовые (анионообменные), амфотерные и биполярные; последние представляют собой двухслойные пленки, на противоположных сторонах к-рых находятся ионогенные группы противоположной полярности; 2) по степени диссоциации ионогенных групп — на слабо-, средне- и сильноосновные (кислотные). Кроме того, М. и. группируют по специфич. свойствам, напр. по способности к комплексообразованию, электронообменным свойствам и др. Известны т. наз. «жидкие» М. и., представляющие собой пористые пластины, пропитанные р-рами органич. веществ, содержащих в молекуле ионогенные группы, в несмешивающихся с водой жидкостях (бензоле, ксилоле, нитробензоле и др.).

Получение. *Г о м о г е н ы е* М. и. получают полимеризацией или поликонденсацией мономеров, содержащих ионогенные группы или группы, легко превращаемые в ионогенные (эфирные, амидные, хлорангидридные и др.). Полимеризацию проводят в тонком слое на антиадгезионном материале или между двумя стек-

лами. Лучшие М. и. этого типа с высокой механич. прочностью и малым электрич. сопротивлением получены сополимеризацией стиролсульфокислоты и ее производных (в основном эфиров) с дивинильными соединениями; инициаторы процесса — перекисные соединения, УФ-свет или быстрые электроны. В качестве исходного сырья используют также акриловые, винилфосфоновую, фенилвинилфосфоновую к-ты, винилпиридины и др. Сшивающими агентами служат дивинилбензол, диметакрилаты гликолей, дивинилпиридины.

Анионитовые гомогенные М. и. получают поликонденсацией меламмина и гуанидина с формальдегидом. Для получения катионитовых гомогенных М. и. вместо формальдегида используют сульфифенолы или их соли, а также производные бисфенолов. Известны М. и. на основе продуктов поликонденсации фенола, формальдегида и стирола, сульфированных по двойной связи. Для повышения прочности гомогенных М. и. их армируют стекловолокном или синтетич. хемо- и термостойкими волокнами (саран, виньон и др.) и тканями на их основе.

М. и., получаемые активацией инертных пленок (в данном случае инертными считают пленки, к-рые не обладают ионообменными свойствами), можно условно разделить на две группы. К М. и. первой группы относят пленки на основе сшитых сополимеров стирола, активированные сульфированием, фосфорилированием, хлорметилированием с последующим аминированием. В синтезе М. и. этого типа используют также бутадиеп-стирольные латексы, к-рые наносят на ткань и после этого сульфифируют. При введении в пленку ионогенных групп в ней возникают внутренние напряжения, что обуславливает ее низкую механич. прочность. Для устранения этого недостатка при получении пленок используют пластифицированные полимеры. На последующих стадиях в процессе химич. обработки и промывки пластификатор удаляют. Для той же цели иногда на стадии сополимеризации стирола и сшивающего агента к стиролу добавляют форполимер стирола, что позволяет снизить тепловой эффект сополимеризации в массе.

Активация инертных термопластичных пленок (полиолефиновых, фторопластовых, поливинилспиртовых) возможна методом прививки к ним различных соединений, в основном винилароматических, с ионогенными группами или без них; в последнем случае после прививки осуществляют химич. превращения с целью образования ионогенных групп. Прививку иницируют с помощью перекисных и гидроперекисных соединений, облучением частицами больших энергий, УФ-светом или механич. воздействием (о способах прививки см. *Привитые сополимеры*). Ионогенные группы, вводимые в боковые цепи полимеров, не лишают исходные пленки эластичности.

М. и., полученные методом прививки, отличаются хорошей механич. прочностью и эластичностью, высокой селективностью (способностью к избирательному пропусканию ионов противоположного заряда), термич. и химич. стабильностью, хорошими электрохимич. показателями. Такие М. и. гомогенны, однако для них характерна неоднородность прививки по объему из-за различной доступности для прививаемого соединения поверхностных и глубинных слоев пленки. Плотность молекулярной упаковки в исходной пленке и степень ее кристалличности сильно влияют на распределение ионогенных групп по толщине и площади пленки. Особенно это относится к М. и., полученным в присутствии сшивающих агентов, когда наряду с прививкой идет процесс образования трехмерного полимера в пространственных дефектах пленки.

Для получения т. наз. *и н т е р п о л и м е р н ы х* М. и. используют два полимера, один из к-рых является полиэлектролитом или способен приобретать свой-

ства полиэлектролита в результате последующей обработки, а другой — инертным пленкообразующим полимером. Оба компонента растворяют в общем растворителе и затем формируют пленки из этого р-ра методом полива. После удаления растворителя макромолекулы и ассоциаты макромолекул полиэлектролита и инертного полимера образуют прочные межмолекулярные контакты, что затрудняет, но не исключает полностью возможность вымывания полиэлектролита из М. и.

Получены, напр., сильнокислотные интерполимерные М. и. на основе стиролсульфокислоты и поливинилового спирта. Однако такие мембраны не нашли широкого применения вследствие высокой набухаемости. Интерполимерные М. и. с лучшими свойствами получают при использовании в качестве инертного пленкообразующего компонента сополимера акрилонитрила и винилиденхлорида, а в качестве полиэлектролита — полистиролсульфокислоты, продукта сополимеризации малеинового ангидрида с винилметилловым эфиром, полиакриловой к-ты, поливинилимидазола, превращенного в соль четвертичного аммониевого основания с помощью подистого метила. Для получения р-ров полимеров используют высокополярные растворители: диметилформамид, диметилсульфоксид, смесь циклогексана с метанолом, гексаметила трифосфамид, бутироллактон и др. Уд. поверхностное электрич. сопротивление интерполимерных М. и. $0,28-1,5 \text{ ом} \cdot \text{м}^2$ ($2,8-15 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$), толщина $25-150 \text{ мкм}$.

Разработаны способы получения М. и. химич. активированием инертных интерполимерных пленок. Инертные полимеры совмещают различными способами: растворением в общем растворителе, сплавлением или вальцеванием в атмосфере азота, набуханием полимерной пленки в мономере, напр. в стироле с добавкой дивинилбензола, и последующей полимеризацией мономера внутри набухшей пленки. Химич. активацию пленок проводят сульфированием, хлорметилированием и аминированием, или реакцией сшивки-сульфирования с формальдегидом. По последней реакции получают М. и. типа «анкалит», активируя инертную интерполимерную пленку с малым содержанием пленкообразующего компонента. Уд. объемное электрическое сопротивление этих мембран в дистиллированной воде $0,3-0,7 \text{ ом} \cdot \text{м}$ ($30-70 \text{ ом} \cdot \text{см}$).

Гетерогенные М. и. обычно получают смешением пзмельченного ионита с полимером-связующим (полиэтиленом, фторопластом, синтетич. каучуками, полиакрилонитрилом, полиметилметакрилатом и др.). Смесь гомогенизируют на вальцах или в смесителях в среде органич. растворителя. Пленку формируют при повышенной тем-ре на прессах или каландрах. Возможно формирование пленки поливом на барабан или на непрерывную ленту (о методах получения пленок см. *Пленки полимерные*) с последующим уплотнением на прессах. Метод полива технологически более сложен, однако дает более однородные М. и.

Для улучшения механич. характеристик М. и. в процессе прессования проводят одностороннее или двухстороннее их армирование технич. тканями. Так, гетерогенные катионитовые мембраны отечественной марки МК-40 получают смешением на вальцах сульфополистирольного катионита КУ-2 и полиэтилена с последующим двухсторонним армированием листа капроновой тканью на прессе.

Сильноосновные аниониты подвергаются деструкции при тем-рах выше 100°C . Поэтому в случае получения из таких ионитов мембран сначала вальцуют пленку из смеси термопластичного связующего и сополимера стирола с дивинилбензолом, а затем ее хлорметируют и аминируют третичными аминами. Таким образом получают гетерогенные М. и. с малым электрич. сопротивлением, причем в этом случае исключается стадия

термич. обработки анионита при прессовании и вальцевании.

Б и п о л я р н ы е М. и. получают поливом композиции термопластичного связующего с анионитом на предварительно сформованную катионитовую М. и. Такие М. и. получают также, прививая на одну сторону полистирольной пленки мономер с катионогенными группами, а на другую — с анионогенными группами.

Подбором соответствующих мономеров для сополимеризации можно получить амфотерные М. и., содержащие кислотные и основные группы (см. *Амфотерные ионообменные смолы*). Формование пленки осуществляют обычными для гомогенных М. и. способами.

М. и. с комплексобразующими свойствами получают на основе мономеров с фосфонатными группами, напр. винилфосфоновой кислоты (см. *Комплексобразующие ионообменные смолы*).

Свойства и методы испытаний. Большинство процессов на М. и. подчиняется основным закономерностям ионного обмена. Основное различие в работе слоя ионита и мембраны состоит в селективной ионопроницаемости последней. М. и. обладают способностью к преимущественному пропусканию противоионов, тогда как через слой ионита проходят и сопутствующие ионы (коионы). Биполярные М. и. обладают только протонно-селективностью, т. е. способностью к преимущественному переносу протонов, и показывают выпрямляющий эффект на частотах до 100 гц .

С е л е к т и в н о с т ь М. и. (т. е. избирательность к переносу катиона или аниона через М. и. при паложении электрич. поля) м. б. непосредственно измерена при пропускании электрич. тока через мембрану, разделяющую два р-ра. Селективность определяется выходом по току, т. е. отношением количества электричества, переносимого противоионами, ко всему количеству электричества, прошедшего через М. и. за счет переноса противоионов и коионов, имеющих одноименный заряд с фиксированными ионами. Селективность может выражаться в %. В реальных М. и. обычно только $85-95\%$ проходящего тока переносится мигрирующими противоионами, а $5-15\%$ — за счет диффузии коионов в обратном направлении из-за наличия в мембране некого количества поглощенного свободного электролита (см. *Ионный обмен*).

Селективность М. и. существенно зависит от наличия дефектов и полостей в их структуре. С увеличением степени сшивки и уплотнением структуры матрицы М. и. показывают большую селективность. В порах свободные ионы не испытывают существенного воздействия со стороны фиксированных ионов, что обуславливает особенно сильное ухудшение селективности по отношению к малым и слабо гидратированным ионам.

Применение инертного полимера с более плотной упаковкой молекул (с малым содержанием аморфной фазы) в качестве связующего для гетерогенных мембран также приводит к увеличению селективности. Этот же эффект достигается в ряде случаев при механич. уплотнении материала прессованием.

Весьма сильно снижается селективность с увеличением концентрации внешнего р-ра, симбатно с к-рой растет концентрация поглощенного электролита в М. и. Отрицательно на селективность влияет и нек-рый перенос р-ра, находящегося внутри мембраны, при перемещении свободного электролита противоионами в узких порах мембраны в направлении миграции противоионов.

Селективность М. и. зависит и от плотности электрич. тока. При больших плотностях тока происходит уменьшение концентрации электролита в диффузионном слое (см. *Ионный обмен*) у одной из поверхностей мембраны, что приводит к концентрационной поляризации мембраны. Вследствие этого, напр., на катионитовой мембране в диализаторе повышается рН на поверхности, теряю-

щей ионы H^+ , и уменьшается на поверхности, их принимающей, что сильно снижает выход по току. При этом селективность может падать до 0,1 для катионитовых и до 0,6 для анионитовых М. и. Подобные эффекты были изучены с помощью хромопотенциометрич. исследований, к-рые позволяют определить время перехода ионов через мембрану и, сравнивая их с подвижностью ионов в р-ре, оценить поляризационные явления.

Основная причина переноса ионов через М. и. — различная вероятность перехода ионов в прямом и обратном направлениях. Движущей силой процесса может являться разность потенциалов между двумя р-рами электролитов, разделенных М. и., или сила, приложенная извне: гидростатич. давлением в случае гиперфильтрации (т. е. фильтрации от ионов при пропускании под давлением р-ра электролита через М. и.), внешним электрич. полем в случае электродиализа (см. ниже).

Наряду с селективностью важнейшей технологич. характеристикой М. и. является электрич. сопротивление. Для гетерогенных мембран с увеличением степени наполнения этот показатель уменьшается; при этом селективность несколько увеличивается. При уменьшении степени сшивки ионита электрич. сопротивление мембраны резко падает при нек-ром снижении селективности.

М. и. являются проводниками второго рода, для к-рых электрич. проводимость носит чисто ионный характер и, как правило, отсутствует электронная проводимость. Электрич. сопротивление М. и. определяется так же, как для р-ров обычных электролитов:

$$r = RS/l; r' = RS$$

где r — уд. объемное сопротивление, $ом \cdot м$ ($ом \cdot см$); r' — уд. поверхностное сопротивление, $ом \cdot м^2$ ($ом \cdot см^2$); R — сопротивление образца, $ом$; S — сечение образца, $м^2$ ($см^2$); l — длина проводящего слоя, $м$ ($см$). Электрич. сопротивление М. и. весьма существенно зависит от регулярности и пространственного расположения сегментов макромолекул с фиксированными ионами. Известны способы уменьшения электрич. сопротивления катионитовых мембран (частично и анионитовых) с помощью предварительной оптимальной ориентации фиксированных ионов. С этой целью через М. и. в электродиализной ячейке пропускают электрич. ток плотностью $5 ка/м^2$ ($0,5 а/см^2$) в течение 5—10 мин в зависимости от материала мембраны. При этом М. и. разогревается до темп-ры начала пластич. деформации материала, и происходит ориентация фиксированных ионов в направлении электрич. тока, после чего плотность тока снижают до $3 ка/м^2$ ($0,3 а/см^2$) и охлаждают мембрану до нормальной темп-ры. В результате электрич. уд. объемное сопротивление М. и. снижается с $1,4$ до $0,5 мом \cdot м^2$ (с 14 до $5 ом \cdot см^2$). Аналогичный эффект дает освещение окрашенных М. и. видимым светом.

Наряду с ионной проводимостью М. и., обусловленной переносом противоионов, большое значение имеет и миграционная ионная проводимость по Гроттусу, когда заряд проходит по цепи молекул воды, связанных водородными связями, с миграцией протона.

Для электрич. проводимости реальных мембран м. б. применима модель Шпиглера, в к-рой фиксируются три пути тока: через ионит, через свободный электролит и «смешанный» путь — через ионит и свободный электролит. Для М. и., показывающих высокую селективность, второй тип проводимости не характерен. Точные измерения электрич. проводимости М. и. обычно проводят на переменном токе ($1-2 кГц$) при термостабильности с точностью $\pm(0,02-0,1)^\circ C$.

Определение электрич. проводимости в обычной электрохимич. ячейке является основным технологич. методом контроля качества М. и. Мембрану помещают

в ячейку между двумя р-рами электролита, в к-рые опущены контрольные электроды. Электрич. сопротивление М. и. находят по разности сопротивлений ячейки с мембраной и без нее. Погрешность таких измерений $\pm(4-6)\%$. Несколько меньшей погрешности удается достичь измерениями с разбавлением электролита и экстраполяцией полученных значений электрич. сопротивления М. и. к нулевой концентрации электролита. Однако с понижением концентрации р-ра от $0,01$ н. до $0,001$ н. погрешность измерения возрастает в 10 раз. Этот метод дает суммарные значения электрич. проводимости (собственно мембраны и р-ра полиэлектролита, находящегося в мембране). К тому же постоянная ячейки различна при наличии и в отсутствие мембраны и сильно зависит от ее толщины. Рекомендуемое расстояние между электродами должно быть в $2-3$ раза больше, чем толщина мембраны; отклонение от этого значения сильно увеличивает погрешность измерения.

Более точный метод определения электрич. проводимости М. и. — контактный, по к-рому измеряют сопротивление набухшей мембраны с помощью контактных электродов из платинированной платины. Этот метод позволяет измерять электрич. проводимость М. и. как в электролитах, так и в дистиллированной воде. Погрешность метода $\pm(1-2)\%$. Недостатком метода является зависимость контактного потенциала на границе мембрана — электрод от свойств мембраны и электрода. Этот недостаток частично устраняется при использовании четырехэлектродных измерительных ячеек. В этом случае измерения проводят с помощью двух подвижных электродов, подобно тому, как это делается при измерении электрич. сопротивления в поляризующихся системах на постоянном токе.

Степень набухания М. и. оценивается как соотношение объемов мембраны в набухом и сухом состоянии или как соотношение линейных размеров М. и.

Показатель гидродинамич. проницаемости М. и. для растворителя оценивается на конкретных р-рах в специальной ячейке по количеству растворителя, проходящего через единицу площади мембраны в единицу времени при приложении выбранного избыточного давления по одну сторону мембраны.

Содержание коионов (т. е. ионов, несущих одноименный заряд с фиксированными ионами мембраны) в М. и. определяют по количеству ионов, вымываемых водой из мембраны, находившейся в контакте с $0,1-0,5$ н-ром электролита. В качестве коионов используют аналитически легко определяемые ионы Cl , Vg , $Ва$, $Са$. В табл. 1 и 2 приведены физико-химич. показатели ряда отечественных и зарубежных мембран.

Применение. М. и. позволяют проводить химич. процессы с минимальным расходом реактивов, использованием наиболее удобного и дешевого вида энергии — электрич. энергии.

Электродиализ с использованием М. и. в качестве сепараторов, не пропускающих или ограниченно пропускающих ионы, широко применяют для опреснения соленых вод и для удаления электролитов из коллоидных р-ров и суспензий под действием электрич. тока. Солесодержание опресненных вод колеблется от $0,3$ до $0,5 г/м^3$.

Известно использование электродиализа с М. и. для регенерации травильных р-ров и в электрохимич. синтезе при получении щелочей, к-т, замене ионов в солях. Ряд стран успешно эксплуатирует подобные установки для получения поваренной соли из морской воды. Наряду с ионообменными процессами можно проводить и окислительно-восстановительные, напр. электрохимич. синтез фторидов урана из уранилнитрата. В случае р-ров, содержащих ионы тяжелых металлов или их комплексы большого объема, перенос металлов через М. и. незначителен, и электродиализ используют

Таблица 1. Свойства некоторых зарубежных ионитовых мембран*

Марка	Толщина, мм	Уд. поверхностное электр. сопротивление, мом. м ² (ом. см ²)	Селективность в 0,5-0,6н. NaCl, %	Статич. обменная емкость, мг. экв/г	Степень набухания (по объему), %	Прочность при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²)
С Ш А						
Амфион, тип 100	0,15	0,7 (7)	90-93	1,1-1,4	15-20	0,310 (3,16)**
	0,15	0,9 (9)	90			0,380 (3,86)
Амфион, тип 310	0,15	0,5-0,8 (5-8)	85-90	0,6	12-14	0,690 (7,03)**
Нептон СР-61	0,6	0,7 (7)	65-70	2,5	30-35	0,82 (8,4)
Нептон АР-111	0,6	1,1 (11)	65-70	1,8	30-35	0,82 (8,4)
Ионак МС 3142, МС 3235, МС340Х	0,15-0,3	1,0-1,5 (10-15)	95	1-1,2	15	1,27 (13,0)***
Ионак МА 3148, МА 3236, МА3475Х	0,17-0,3	1,8-3,5 (18-35)	90-94	0,75-1	15	1,30 (13,3)***
Асимилекс СК-1, ДК-1	0,22	0,2-0,4 (2-4)	92	2,8	36-38	—
Асимилекс СА-1, ДА-1	0,22	0,2-0,4 (2-4)	95	1,6-2,0	26-31	—
Селемион СМ-10, СМV-10, CSG	0,2-0,25	0,6-1,4 (6-14)	90-95	—	—	0,41-0,93 (4,2-9,5)
Селемион АМТ-10, АСТ	0,1-0,25	0,15-0,8 (1,5-8)	90-95	—	—	0,55-0,86 (5,6-8,8)
Великобритания						
Пермаплекс С-20	0,6	0,8 (8)	90	2,8	30-40	0,59-0,65 (6-6,7)****
Пермаплекс А-20	0,6	0,8 (8)	90	2,1	30-40	0,59-0,65 (6-6,7)****
Налфилм 1-4	0,09-0,11	0,23-2,0 (2,3-20)	90-95	1,6-1,2	6-20	—

* В обозначении марок катионообменных М. и. присутствует буква «С», анионообменных М. и. — буква «А». ** М. и. на основе фторопластов. *** Гетерогенная М. и. на основе поливинилхлорида. **** М. и., усиленные стекловолокном.

для регулирования кислотности среды и изменения ее ионного состава.

Широко используют М. и. в пищевой пром-сти для очистки электролизом соков, сывороток, молока, сиропов и т. п. Весьма интенсивно применяют М. и. в медицине, напр. в аппаратах типа «искусственная почка».

Электрохимич. регенерация ионообменных смол представляет одну из разновидностей электролиза, когда вместо р-ра электролита обессоливаную подвергают водную суспензию катионита или анионита. Электрохимич. регенерация позволяет получить без затрат химических реагентов концентрированные растворы сорбированных ионитами веществ, что весьма важно для процессов, где необходимо применять специальные методы обезвреживания сбросных вод. Метод электрохимич. регенерации м. б. использован для регенерации смесей катионит — анионит и для регенерации полиамфолитов.

Свойство М. и. при фильтрации водных р-ров под гидростатич. давлением пропускать воду и задерживать соли широко используется для получения чистой воды (способ гиперфильтрации). Создание М. и. с высокими механ. характеристиками и селективностью и успехи технологии изготовления трубчатых мембран обеспечили широкое развитие гиперфильтрации. Этот способ экономичнее др. способов обессоливания с помощью М. и. и, кроме того, обеспечивает наименьшее содержание солей в воде; в отличие от электролиза его экономическая эффективность возрастает с повышением

солеосодержания в воде. Гиперфильтрация используется также для обессоливания и очистки сточных вод.

Топливные элементы с использованием М. и. позволяют создать весьма малогабаритные, экономичные и надежные источники энергопитания специальных систем. В этом случае используется явление переноса через М. и. различных ионов с последующей электрохимич. реакцией внутри или на поверхности М. и. с превращением химич. энергии в электрическую.

В аналитич. практике для потенциометрич. титрования большое применение имеют электроды на основе М. и. (мембранные электроды). Их используют для индикации конечной точки непосредственных потенциометрич. определений ионов серебра, бария, висмута, алюминия, никеля, фосфатов, галогенов, сульфатов и др. в присутствии посторонних ионов в широком диапазоне концентраций. С помощью мембранных электродов наиболее просто определяют активность ионов в растворах. Линейность кислотной функции некоторых типов мембранных электродов в присутствии ряда поливалентных металлов определяет преимущество мембранного электрода в ряде случаев перед стеклянным.

Лит.: Ласкорин Б. Н., Смирнов В. М., Гантман М. Н., Ионообменные мембраны и их применение, М., 1961; Савенко О. Д., Шостаков Ф. Т., Ласкорин Б. Н., Усп. хим., 37, в. 11, 2094 (1968); Шпиглер К. С., в кн.: Ионообменная технология, пер. с англ., М., 1959; Block M. and Kitchener J. A., J. Electrochem. Soc., 113, № 9, 947 (1966); Деминерализация методом электролиза, пер. с англ., М., 1963. Ю. А. Лейкин.

МЕМБРАНЫ РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ — см. Разделительные мембраны.

МЕРСЕРИЗАЦИЯ — см. Вискоза.

МЕТАКРИЛАМИДА ПОЛИМЕРЫ (polymethacrylamides, Polymethacrylamide, polyméthacrylamides).

Метакриламид (н-обутенамид, амид метакриловой к-ты) $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}_2$ (М.).

Свойства. М. — бесцветные кристаллы без запаха; т. пл. 111 °С; теплота полимеризации 56,57 кдж/моль (13,5 ккал/моль). М. хорошо растворим в воде, метилолом и этиловом спиртах, ацетоне, этилацетате; плохо — в гептане, бензоле, толуоле.

Химич. свойства М. определяются наличием амидной группы и двойной связи, сопряженной с карбонилем. М. гидролизует до метакриловой к-ты; при дегидратации образуется метакрилонитрил, при алкоголизе — эфиры метакриловой к-ты. По двойной связи М. при-

Таблица 2. Свойства некоторых отечественных ионитовых мембран

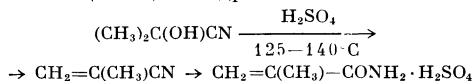
Марка	Толщина, мм	Уд. объемное электр. сопротивление в 0,1 н. NaCl, ом. м (ом. см)	Селективность в 0,1 н. NaCl, %	Степень набухания (по линейным размерам), %	Прочность при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²)
МК-40	0,7-0,8	2,5 (250)	93	20	12 (120)
МК-100	0,2	1,5 (150)	90-98	10-15	12-15 (120-150)
РМК-100	0,3	0,2 (20)	96	20	12 (120)
МА-40	0,7-0,8	2,5 (250)	85-90	15	12 (120)
РМА	0,1	1,04 (104)	96	34	18 (180)

соединяются гидроксилсодержащие соединения, водород, галогены, аммиак, амины, меркаптаны, бисульфит-ион.

М. устойчив при 10—25 °С (полимеризуется при плавлении); поэтому его хранят при комнатной темп-ре в отсутствие ингибиторов. М. сополимеризуется с акрилонитрилом, акриловой и метакриловой к-тами и их эфирами, а также с др. виниловыми мономерами. Константы сополимеризации: М. ($r_1 = 0,49 \pm 0,02$) с метилметакрилатом ($r_2 = 1,65 \pm 0,05$); М. ($r_1 = 0,3$) с метакриловой к-той ($r_2 = 2,0$).

Получение М. в лаборатории получают: 1) аммонолизом метилметакрилата водным р-ром аммиака; из водного р-ра продукт экстрагируют органич. растворителями; 2) омылением метакрилонитрила.

В пром-сти М. получается при синтезе метилметакрилата из ацетонциангидрина:



Раствор амид-сульфата охлаждают, массу растворяют в воде, нейтрализуют углекислым кальцием, отфильтровывают CaSO_4 и, выпаривая досуха, получают М. Выход 90—96%. М. очищают перекристаллизацией из бензола, этилацетата или возгонкой в вакууме.

Чистоту М. определяют титрованием бромит-броматным методом или количественным гидрированием над Pd [на CaCO_3]; содержание азота определяют методом Кельдальда.

Полиметакриламид $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-]_n(\text{П.})-$ линей-

ный полимер, построенный по типу «голова к хвосту».

Свойства. П. — аморфное вещество белого цвета, без запаха; температура стеклования ~ 200 °С; мол. масса ~ 10^4 . Зависимость между характеристич. вязкостью (в dl/g) и мол. массой П. выражается ур-нием: $[\eta] = 6,8 \cdot 10^{-4} \cdot M_n^{0,66}$ (вода, 25 °С). П. растворим в воде, формамиде; не растворим в спирте, ацетоне, гексане.

П. вступает в типичные реакции алифатич. амидов. При щелочном гидролизе амидные группы частично превращаются в карбоксильные (образуются полиамидокислоты). При нагревании П. выделяется аммиак и происходит внутримолекулярная или межмолекулярная имидизация, приводящая к образованию соответственно шестичленных циклов в цепи (т. е. линейного кристаллического П.) или к сшиванию. Реакции ускоряются в присутствии сильных к-т. Благодаря образованию циклов в цепи термостабильность полимера возрастает. Под действием радиоактивного излучения П. деструктурируется. Группы $-\text{CONH}_2$ м. б. частично превращены в ампрогруппы при взаимодействии П. с NaOBr (реакция Гофмана).

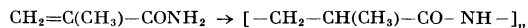
N-Алкил- и N-арилзамещенные П. общей ф-лы $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-]_n$ размягчаются при высоких

темп-рах. Напр., темп-ры размягчения N-метил-, N-н-бутил-, N-трет-бутил- и N-циклогексилзамещенных П. составляют соответственно ~ 205 °С, ~ 155 °С, 220—250 °С и 235—250 °С. С увеличением длины алкильного заместителя температура размягчения понижается. N-Алкилзамещенные П., у к-рых в алкильной группе содержится не менее 8 атомов углерода, воскообразны. Первые члены гомологич. ряда П. (до $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$) растворимы в воде; последующие члены растворяются в углеводородах. Поли-N-арилметакриламиды хрупки; их темп-ры размягчения повышаются с увеличением объема и полярности заместителя. Сравнение молекулярно-массового распределения *орто*- и *пара*-изомеров П. ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$) выявляет резкие различия в поведении радикальных концов растущих цепей в зависи-

мости от положения заместителя в бензольном кольце. В случае *орто*-изомера обрыв цепи происходит по механизму рекомбинации, и его среднечисловая мол. масса на порядок выше, чем у *пара*-изомера.

Получение. П. получают радикальной полимеризацией М. в водном р-ре (концентрация М. ~ 10%) в присутствии персульфатов щелочных металлов или динитрила азобисмасляной к-ты. Полученный водный р-р П. обычно используют непосредственно; если необходимо, П. из р-ра выделяют выпариванием при низкой темп-ре (в вакууме) или осаждением метиловым спиртом либо ацетоном. При полимеризации М. в массе или в более концентрированных р-рах, а также при более высоких темп-рах вследствие протекания имидизации (гл. обр., по-видимому, межмолекулярной) образуются П., не растворимые в воде. Одновременно происходит частичный гидролиз амидных групп до карбоксильных.

Под влиянием металлч. натрия или алкоголята натрия происходит миграционная полимеризация М. с образованием поли- α -метил- β -аланина (типа нейлона-3):



Применение. N,N'-Алкилендиметакриламиды применяют в качестве сшивающих агентов для получения макросетчатых ионообменных смол. М. и N-метилметакриламид иногда сополимеризуют с метилметакрилатом для получения органич. стекла с повышенной теплостойкостью. П. можно применять в тех же областях техники, что и полиакриламид (см. *Акриламида полимеры*), т. е. в качестве коагулянта (флокулянта) в цветной металлургии, химич. и горнодобывающей пром-сти, для пропитки бумаги, аппретирования тканей. Широкого применения П. не нашел.

Lum.: S m e t s G., Makromol. Chem., 34, 190 (1959); Ч е т ы р ь к и н а Г. М., Соколова Т. А., Котон М. М., в сб.: Карбоновые высокомолекулярные соединения, М., 1963, с. 213; S c h i l d k n e c h t C. E., Vinyl and related polymers, N. Y.—L., 1952; С а в и ц к а Я. М. Н., Х о л о д о в а Ю. Д., Полиакриламид, Киев, 1969; М а р е к О., Т о м к а М., Акриловые полимеры, пер. с чеш., М.—Л., 1966; Encyclopedia of polymer science and technology, v. 1, N. Y.—L. o., 1964, p. 187. Т. А. Соколова.

МЕТАКРИЛАТОВ ПОЛИМЕРЫ (polymethacrylates, Polymethakrylate, polyméthacrylates).

Метакрилаты (М.) $\text{CH}_2 = (\text{CH}_3)\text{C}(\text{COOR})$ (где R — алифатич., карбоциклич., гетероциклич. радикал или его функциональное производное).

Свойства. Нижние гомологи М. — бесцветные летучие (R до C_4) и нелетучие ($\text{R} = \text{C}_5 - \text{C}_{12}$) легкогорючие жидкости с резким запахом; пары раздражают слизистые оболочки глаз. Вышние гомологи — твердые вещества. Все М. хорошо растворимы в органич. растворителях и практически нерастворимы в воде (за исключением метилметакрилата, окси- и аминопроводных М.). Физич. свойства М. приведены в табл. 1 и 2.

М. легко подвергаются омылению (в кислой и щелочной средах) и переэтерификации под действием кислотных катализаторов. В присутствии сильных оснований (алкоголяты, феноляты и др.) М. присоединяют по двойной связи галогены, галогеноводороды, спирты, меркаптаны, фенолы, алифатич. нитросоединения, аммиак, амины, амиды к-т и др. Метилметакрилат — диенофильный компонент в *диеновом синтезе*.

Нижние гомологи М. легко полимеризуются при хранении, особенно под действием солнечного света; вышние гомологи М. самопроизвольно не полимеризуются. Все М. легко сополимеризуются с большинством виниловых мономеров. Полимеризацию М. ингибируют медь и ее соли (особенно резинаты), элементарная сера, фенолы, гидрохинон и пирогаллол, дифениламин и др. в количестве 0,005—0,5% (по массе). Хранят ингибированные М. в контакте с сухим воздухом при темп-рах не выше 5 °С. Нижний предел взрывоопасных концентраций паров метил- и этилметакрилатов с воздухом при 25 °С и атмосферном давлении составляет 2,12 и 1,80%

Таблица 1. Нек-рые свойства метакрилатов $\text{CH}_2 = (\text{CH}_3)\text{COOR}$

R	Темп-ра кипения, °C (мм рт. ст.)	Плотность при 20 °C, г/см ³	n_D^{20}
Метил	100,6—101,1 (760)	0,9440	1,4142
Этил	118,2—118,9 (760)	0,9135	1,4147
<i>n</i> -Пропил	141 (760)	0,9022	1,4183
<i>изо</i> -Пропил	64—65 (760)	0,8847	1,4334 (25°C)
<i>n</i> -Бутил	163 (760)	0,8936	1,4240
<i>изо</i> -Бутил	155 (760)	0,8858	1,4199
<i>трет</i> -Бутил	66 (57)	0,8775	1,4143
<i>n</i> -Гексил	184 (760)	0,8937 (25°C)	1,4300
2-Этилгексил	47 (0,1)	0,8847	1,4380
<i>n</i> -Октил	105 (5)	0,8804	1,4373
<i>n</i> -Децил	97 (0,9)	0,8767	1,4418
<i>n</i> -Додецил	167 (10)	0,8735	1,4452
<i>n</i> -Тетрадецил	48 (60)	0,8740	1,4480
<i>n</i> -Гексадецил	213 (10)	0,8695	1,4515
<i>n</i> -Октадецил	235 (10)	—	1,4399 (50°C)
Циклогексил	60 (2)	0,963 (25 °C)	1,4578
Фенил	83—84 (4)	—	1,5184
Бензил	119—121 (1—2)	—	1,5095 (25°C)
Аллил	32 (9,5)	0,9335	1,4358
Диметиламиноэтил	68,5 (10)	0,914 (25 °C)	1,4396
2-Гидроксиэтил	87 (5)	1,077 (25 °C)	1,4505 (25°C)
Глицидил	75 (10)	1,073 (25 °C)	1,4482 (25°C)
Этиленгликольдиметакрилат*	96—98 (4)	1,0468	1,4545
Изоборнил	112—117 (2,5)	0,980 (25 °C)	1,4748 (25°C)
Фурил	62—63 (3)	—	1,4770 (25°C)

* Название эфира.

(по объему) соответственно. Пары низших М. (метилметакрилат — бутилметакрилат) обладают умеренной токсичностью и сильным раздражающим действием на слизистые оболочки (напр., метилметакрилат уже в концентрации 0,5 — 1,0 мг/л).

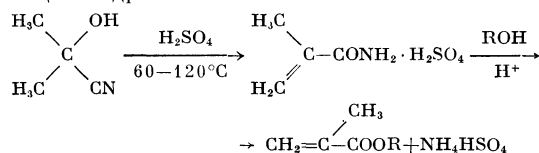
Таблица 2. Нек-рые свойства метакрилатов $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$

R	Темп-ра плавления, °C	Темп-ра вспышки, °C	Уд. теплоемкость, кал/(г·°C)	Теплота испарения, дж/г (кал/г)	Вязкость, мл·сек/см ² , или спз
Метил	—48,2	12,8	1,89 [0,45]	360,3 [86]	0,588 (22 °C)
Этил	<—75	21,1	1,89 [0,45]	347,77 [83]	0,647 (25 °C)
<i>n</i> -Бутил	<—76	65,5	1,55 [0,37]	—	0,96 (30 °C)

Получение. В лаборатории М., а также гликольдиметакрилаты получают этерификацией метакриловой к-ты или переэтерификацией ее низших эфиров (для получения высших эфиров) соответствующими спиртами в присутствии сильных кислотных катализаторов. Высшие эфиры синтезируют также дегидратацией соответствующих эфиров α -оксипропионового к-ты под действием PCl_3 , P_2O_5 или POCl_3 в инертном растворителе при темп-рах до 120 °C.

Гидроксильные эфиры получают взаимодействием метакриловой к-ты и окиси алкена в присутствии аминов или четвертичных солей аммония.

В пром-сти М. получают в одну или две стадии из ацетонциангидрина:

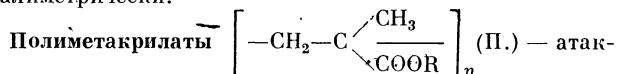


Перспективен еще не освоенный пром-стью способ синтеза М., заключающийся в окислении изобутилена смесью HNO_3 и N_2O_4 до метакриловой кислоты, кото-

рую затем переводят в эфир обработкой соответствующим спиртом.

В М. обычно содержатся примеси спиртов, использованных для получения эфиров. Их отделяют перегонкой с водяным паром или азеотропной ректификацией.

Степень ненасыщенности М. определяют каталитич. гидрированием, бромированием (напр., бромид-броматом, пиридинсульфатдибромидом) или окислением перманганатом калия с последующим окислением подной к-той до формальдегида, к-рый после обработки хромотроповой к-той определяют спектрофотометрически. Для определения числа омыления М. гидролизуют спиртовым р-ром щелочи и проводят обратное титрование стандартной к-той. Посторонние компоненты определяют химич. методами: воду — по Фишеру, гидрохинон — иодометрически или колориметрически (при наличии его в следовых количествах), кислотность — алкалометрически.



тич. или стереорегулярные полимеры сложных эфиров метакриловой к-ты.

Свойства. П. с *n*-алкильным радикалом R от C_1 до C_3 — жесткие прозрачные пластики, с R от C_2 до C_{14} — клейкие каучукоподобные соединения, с $\text{R} > \text{C}_{14}$ — воскообразные хрупкие непрозрачные вещества. П. с *n*-алкильным радикалом $\text{R} \geq \text{C}_{12}$ кристаллизуются вследствие уаковки боковых метиленовых цепочек в гексагональной решетке. П. циклич. спиртов — жесткие полимеры, П. ненасыщенных спиртов — хрупкие стекловидные трехмерные полимеры. П. отличаются от полиакрилатов, содержащих аналогичные радикалы, более высокими темп-рами стеклования и твердостью (см. *Акрилатов полимеры*). Темп-ра стеклования изотактич. П., как правило, выше, чем атактич. (табл. 3); это различие уменьшается при увеличении

Таблица 3. Темп-ры стеклования полиметакрилатов $[-\text{CH}_2 - (\text{CH}_3)\text{C}(\text{COOR})-]_n$

R	Темп-ра стеклования, °C	
	атактич. полимер	изотактич. полимер
Метил	104—105	43—55 (115)*
Этил	65	8—12
<i>n</i> -Пропил	33—38	—
<i>изо</i> -Пропил	81	27 (85)*
<i>n</i> -Бутил	19—20	—24
<i>изо</i> -Бутил	53	8
<i>трет</i> -Бутил	107—117	92
<i>n</i> -Гексил	от —5 до —8	—
<i>n</i> -Октил	от —20 до —25	—
<i>n</i> -Децил	от —50 до —60	—
<i>n</i> -Додецил	от —55 до —65	—
<i>n</i> -Тетрадецил	от —68 до —70	—
<i>n</i> -Гексадецил	от —73 до —75	—
Циклогексил	66	51
Фенил	105—110	87
Бензил	54	—
Глицидил	46	—
Изоборнил	111	110

* Для синдиотактич. полимера.

объема радикала R. Темп-ры плавления П. с радикалами *n*-додецил, *n*-тетрадецил, *n*-гексадецил и *n*-октадецил составляют соответственно —34, —2, 22 и 40 °C.

Механич. свойства П. определяются природой и размером радикала R. С увеличением длины *n*-алифатич. радикала от C_1 до C_{10} уменьшаются прочность, плотность и твердость, возрастает эластичность, что связано с пластифицирующим действием *n*-алкильных групп. П. с разветвленными радикалами R характеризуются более высокой прочностью, чем П. с *n*-алифатическими заместителями (табл. 4).

Электрич. свойства П. приведены в табл. 5.

Таблица 4. Нек-рые свойства полиметакрилатов
[—CH₂—(CH₃)C(COOR)—]_n

R	Показатель преломления n_D^{25}	Плотность при 25°С, г/см ³	Твердость по Виккерсу, МН/мм ² (кгс/мм ²)	Ударная вязкость, кДж/м ² или кгс·см/см ²	Прочность при растяжении, МН/мм ² (кгс/см ²)	Относительное удлинение, %
Метил	1,489	1,187	250 (25)	10,5	63,5 (635)	4
Этил	1,484	1,119	110 (11)	7,1	35 (350)	7
n-Пропил	1,484	1,083	70*	6,5	28 (280)	5
n-Бутил	1,483	1,055	—	11,5	7 (70)	230
н-Бутил	1,477	1,02	90 (9)	1,6	24 (240)	2

* Образцы слишком эластичны для испытаний.

Таблица 5. Электрические свойства полиметакрилатов
[—CH₂—(CH₃)C(COOR)—]_n

R	Тангенс угла диэлектрич. потерь при 1 кГц		Эффективный дипольный момент мономерного звена макромолекулы	Корреляционный параметр*
	дипольно-сегментальные потери	дипольно-групповые потери		
Метил	3·10 ⁻²	7·10 ⁻²	1,42	0,64
Этил	8·10 ⁻²	6·10 ⁻²	1,43	0,59
β-Хлорэтил	7·10 ⁻²	3·10 ⁻²	—	—
n-Пропил	—	—	1,52	0,64
н-Бутил	8·10 ⁻²	2,5·10 ⁻²	—	—
n-Октил	8,3·10 ⁻²	—	1,52	0,65
n-Гексадецил	—	—	1,43	0,62
	—	—	1,40	0,60

* Характеризует заторможенность вращения звеньев макромолекулы.

П. растворимы в собственных мономерах, в хлорированных и ароматич. углеводородах, сложных эфирах; устойчивы к действию воды, разб. p-ров к-т и щелочей. Водопоглощение П., за исключением окси- и аминопроводных, невелико и не зависит от темп-ры в пределах 0—60°С. П., содержащие n-алкильные радикалы с R от C₁ до C₆, растворяются в ацетоне и этилацетате; при дальнейшем увеличении числа атомов углерода в радикале улучшается растворимость в менее полярных растворителях и, соответственно, снижается бензо- и маслостойкость П. Зависимость между характеристич. вязкостью [η] и мол. массой выражается ур-нием Марка—Хувинка, константы к-рого для ряда П. приведены в табл. 6.

Увеличение числа атомов углерода в боковой эфирной группе вплоть до C₈ в ряду П. n-алифатич. спиртов практически не влияет на жесткость основной цепи макромолекулы; у П. с числом атомов углерода в эфирной группе более 10 наблюдается возрастание жесткости, обусловленное взаимодействием боковых алкильных радикалов, что способствует появлению высокого ориентационного порядка в расположении боковых цепей. Наиболее совершенным ориентационным порядком характеризуются П., боковые заместители к-рых способны к образованию жидкокристаллич. структур. Так, полифенилметакримеловый эфир цетилоксибензойной к-ты обладает исключительно высокой отрицательной сегментной анизотропией, сравнимой с анизотропией кристаллоподобных молекул (табл. 7).

П. устойчивы в воде, щелочах, водных p-рах неорганич. солей и большинстве разб. к-т, за исключением HF. Конц. минеральные к-ты, напр. серная, азотная и хромовая, разрушают П.

Таблица 6. Константы в ур-нии Марка—Хувинка [η]=KM^a для полиметакрилатов
[—CH₂—(CH₃)C(COOR)—]_n

R	Растворитель	Темп-ра, °С	K·10 ⁵	a
Метил	Бензол	30	5,2	0,76
	Ацетон	30	5,83	0,72
Этил	Хлороформ	30	4,39	0,80
	Метилэтилкетон	23	2,83	0,79
н-Бутил	Метилэтилкетон	23	1,56	0,81
	Ацетон	25	0,199	0,94
н-Гексил	Метилэтилкетон	23	2,12	0,78
	То же	32,6	4,3	0,50
n-Додецил	Бутилацетат	23	8,64	0,64
n-Октадецил	Тетрагидрофуран	30	2,5	0,75
Циклогексил	Метилэтилкетон	30	7,0	0,66
	Этилацетат	21	4,6	0,50
Бензил	Бензол	30	1,03	0,82

При повышенных темп-рах (80—100°С) П. подвергаются кислотному или щелочному гидролизу до полиметакриловой к-ты (см. *Метакриловой кислоты полимеры*). П. низших спиртов легко переэтерифицируются. П. устойчивы к свету и воздействию кислорода. Термодеструкция (200—250°С) П. алифатич. спиртов сопровождается почти количественным выходом мономера, за исключением П. третичных спиртов; напр., при разложении поли-трет-бутилметакрилата образуются полиметакриловый ангидрид и изобутилен с выходом 100%. Тенденция к такому разложению наблюдается и у нек-рых П. вторичных спиртов.

Под действием ионизирующих излучений П., содержащие n-алифатич. радикалы с числом атомов углерода менее шести, деструктируются с образованием мономера; П., содержащие более длинные алкильные группы, образуют гели, причем тем легче, чем больше длина радикала. П. с разветвленными и ароматич. кольцами в боковой эфирной группе гелей не образуют. Кажущиеся энергии активации разрыва связей при γ-облучении в вакууме П., содержащих метильный, этильный, n-бутильный, трет-бутильный, фенильный или бензильный радикал, составляют соответственно 56, 75, 226, 43, 228 и 711 эв.

Таблица 7. Данные, характеризующие анизотропию и гибкость макромолекул полиметакрилатов

Полиэфир	Число мономерных звеньев в сегменте	Длина сегмента 10 ⁸ см	Сегментная анизотропия (α ₁ —α ₂)·10 ²⁵ , см ²	Анизотропия мономерного звена, (α ₁ —α ₂)·10 ²⁵ , см ²	Относительный немозущенный размер полимерного клубка в p-pe (h ₀ ² /h _{св} ²) ^{1/2}
Полиметилметакрилат	атактич.	7,0	+2	+0,3	1,8—2,2
	изотактич.	—	+25	+3,5	—
Поли-n-бутилметакрилат	атактич.	6,7	-14	-2,1	2,1
	изотактич.	—	-2	-0,3	—
Поли-n-гексилметакрилат	8,6	21,7	-40	-4,6	2,4
Поли-n-октилметакрилат	7,9	20,0	-47	-5,9	2,3
Поли-n-гексадецилметакрилат	19	43±2	-170	-8,9	4,0
Полифенилметакриловый эфир цетилоксибензойной к-ты	25	65	-2500	-100	—

Примечание: α₁ и α₂ — поляризуемость сегмента макромолекулы вдоль и перпендикулярно основной цепи соответственно; α₁ и α₂ — то же для мономерного звена; (h₀²)^{1/2} — немозущенный размер полимерного клубка; (h_{св}²)^{1/2} — размер полимерного клубка при условии свободного вращения звеньев в макромолекуле.

Получение. Атактич. П. получают радикальной полимеризацией в массе, эмульсии и суспензии, реже — в р-ре. Полимеризация в массе — основной производственный способ получения листовых материалов, особенно из метилметакрилата (см. *Метилметакрилат полимеры, Органическое стекло*). Для инициирования полимеризации широко используют перекиси, азосоединения, а также УФ- и γ -облучение. Анионной полимеризацией в присутствии в основном металлоорганич. катализаторов в неполярных растворителях, щелочных металлов в жидком аммиаке, комплексов ароматич. углеводородов с щелочными металлами или др. получают изотактич. П.; в присутствии металлоорганических катализаторов в полярных средах или каталитической системы $Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$ в толуольных р-рах при темп-рах ниже $0^\circ C$ — синдиотактические полимеры.

Сополимеризация М. с др. мономерами чаще всего проводят в суспензии; особенно широко распространение получили сополимеры метил- и бутилметакрилата с метакриловой к-той, винилхлоридом, стиролом, акрилонитрилом, α -метилстиролом и др. В табл. 8 приведены нек-рые кинетич. параметры радикальной полимеризации и сополимеризации М.

Таблица 8. Нек-рые кинетические параметры* радикальной полимеризации и сополимеризации метакрилатов $[-CH_2-(CH_3)C(COOR)-]_n$

R	$(k_p/k_t)^{1/2}$	Теплота полимеризации, $кдж/моль$ [ккал/моль]	Параметры Алфрей и Прайса	
			Q	e
Метил	0,10 (60)	58,2 [13,9] (76,8) 55,7 [13,3] (74,5) 57,8 [13,8] (26,9)	0,74	0,40
Этил	0,104 (60)	60,4 [14,4] (140) 59,6 [14,2] (74,5)	0,56	0,17
n-Пропил	0,07 (30)	57,5 [13,7] (74,5)	1,47	0,41
n-Бутил	0,116 (30) 0,20 (60)	60,0 [14,3] (26,9) 57,5 [13,7] (74,5)	0,72	-0,23
изо-Бутил	0,13-0,18 (60)	60,0 [14,3] (74,5)	0,77	-0,04
трет-Бутил	0,12-0,15 (50) 0,16-0,21 (70)	54,5 [13,0] (26,9)	1,18	-0,35
Циклогексил	0,22 (60)	53,2 [12,7] (26,9) 51,1 [12,2] (76,8)	0,73	0,41
Фенил	0,21 (60)	51,6 [12,3] (76,8)	1,17	0,51
Бензил	0,4 (60)	56,1 [13,4] (76,8)	0,86	0,42

* В круглых скобках указана темп-ра (в $^\circ C$), при к-рой определены указанные параметры; k_p и k_t — константы скорости соответственно роста и обрыва цепи.

Для нек-рых М. вычислены абсолютные значения константы скорости роста цепи $k_p [л/(моль \cdot сек)]$, к-рые для фотоиницированной полимеризации в массе метил-, n-пропил-, n-бутил- и трет-бутилметакрилатов равны 224 ($45^\circ C$), 467 ($30^\circ C$), 369 ($30^\circ C$) и 350 ($25^\circ C$) соответственно.

Применение. Наибольшее применение нашли полимеры метил-, этил- и бутилметакрилатов и сополимеры их с метакриловой кислотой, а также друг с другом в производстве безосколочных стекол, используемых в авиационной, автомобильной пром-сти и др. областях техники и быта. Полимеры и сополимеры М. широко применяют в медицине для изготовления протезов (хирургия, стоматология) и контактных линз для глаз

(на основе гидрофильных П.). Полимеры n-бутил- и изо-бутилметакрилатов и их сополимеры используют для приготовления клеев (см. *Полиакриловые клеи*) и лаков (см. *Полиакриловые лаки и эмали*), а также как связующее в произ-ве слоистых пластиков. Эмульсии полибутилметакрилата используют для ашпретирования в текстильном и кожевенном производствах. М. высших жирных спиртов используют как сомономер для «внутренней» пластификации жестких пластиков, напр. поливинилиденхлорида. Циклогексилметакрилат, усадка к-рого при полимеризации в 2 раза меньше, чем метилметакрилата, применяют в приборостроении для изготовления линз. На основе полибензилметакрилата изготовляют модели сложных конструкций и деталей машин для изучения распределения и математической оценки внутренних напряжений методом фотоупругости.

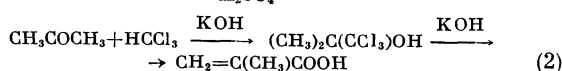
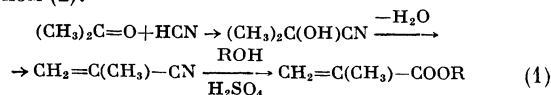
Промышленное производство пластмасс на основе М. начато в Германии и США в конце 20-х годов нашего века.

Лит.: Schildknecht C. E., Vinyl and related polymers, N. Y.—L., 1952; Riddle E. H., Monomeric acrylic esters, N. Y., 1954; Марек О., Томкз М., Акриловые полимеры, пер. с чеш., М.—Л., 1966; Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, М.—Л., 1964; Цветков В. Н., Высокомолекулярная химия, 11А, № 1, 132 (1969); Тагер А. А., Физико-химия полимеров, 2 изд., М., 1968; Шибеев В. П. [и др.], Высокомолекулярная химия, 13А, № 2, 410 (1970); Плате Н. А., Шибеев В. П., Высокомолекулярная химия, 13А, № 2, 410 (1971); Shetter J. A., J. Polymer Sci. рт. В, 1, № 5, 209 (1963); Успехи химии и физики полимеров, М., 1973. В. П. Шибеев.

МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПОЛИМЕРЫ (polymethacrylic acid, Polymethacrylsäure, acide polyméthacrylique).

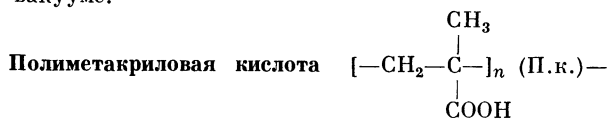
Метакриловая кислота (пропенкарбоновая-2, α -метилакриловая к-та) $CH_2=C(CH_3)-COOH$ (М. к.) — бесцветная жидкость с острым, раздражающим запахом; т. пл. $16^\circ C$; т. кип. $160,5^\circ C$ (760 мм рт. ст.), $106,6^\circ C$ (100 мм рт. ст.), $60^\circ C$ (12 мм рт. ст.); плотность при $20^\circ C$ $1,0153$ г/см³; n_D^{20} $1,4314$; теплота полимеризации $66,3$ кдж/моль ($15,8$ ккал/моль). М. к. смешивается в любых соотношениях с горячей водой; растворима в эфире, спирте и др. органич. растворителях. Из водных р-ров ее выделяют высаливанием NaCl или CaCl₂; константа диссоциации $4,79 \cdot 10^{-5}$ ($25^\circ C$). М. к. сильно корродирует металлы; при действии амальгамы натрия восстанавливается до изомасляной к-ты; с HI дает β -иодизомасляную к-ту; присоединяет бром, образуя α, β -дибромизомасляную к-ту; со спиртами образует соответствующие эфиры.

М. к. синтезируют в присутствии ингибиторов полимеризации (хинонов). В лаборатории ее получают нагреванием α -бромизомасляной к-ты с избытком (4 : 1) 25%-ного водного р-ра щелочи (выход 75% от теоретич.) или окислением изопропенилметилкетона щелочным р-ром гипохлорита натрия (выход 41% от теоретич.). Чистую, практически безводную М. к. можно получить гидролизом метил- или бутилметакрилата. В пром-сти М. к. и ее эфиры получают из ацетона (1), а также нагреванием со щелочью продукта конденсации хлороформа с ацетоном (2):



Наиболее удобный метод оценки чистоты М. к. — алкалиметрич. титрование; наличие двойных связей определяют бромид-броматным способом в калиевой или натриевой соли М. к. Для предотвращения полимеризации при хранении в М. к. добавляют эффективные радикальные ингибиторы, к-рые перед использованием

к-ты удаляют обработкой адсорбентами или перегонкой в вакууме.



бесцветный стеклообразный хрупкий и неплавкий полимер.

Свойства. Наибольшая мол. масса ($\sim 1 \cdot 10^7$) достигается при полимеризации М. к. в водных р-рах при рН 2—3 (концентрация М. к. 5—20%). Зависимость между характеристической вязкостью $[\eta]$ р-ров П. к. и мол. массой (M) выражается ур-ниями: $[\eta] = 6,6 \cdot 10^{-4} M^{0,5}$ (30 °С, 0,002 н. водный р-р HCl); $[\eta] = 24,2 \cdot 10^{-4} M^{0,51}$ (26 °С, 0,1 н. р-р LiCl в метаноле). При определении мол. массы по светорассеянию для неионизованной П. к. $dn/dc = 0,138 \pm 0,002/\lambda = 547 \text{ г/мл}$ (5470 Å), 30 °С, в 0,002 н. водном р-ре HCl; значение dn/dc возрастает по мере ионизации поликислоты.

П. к. характеризуется высокой гигроскопичностью. Она не плавится и не переходит в высокоэластич. состояние. При нагревании ее в атмосфере азота (250—260 °С) образуется нерастворимый полиметакриловый ангидрид; выше 400 °С происходит разложение (без выделения мономера). П. к. растворяется в воде, водно-аммиачном р-ре, спирте, диметилформамиде, диоксане, плохо растворяется в ацетоне, не растворяется в собственном мономере, хлороформе, уксусной к-те, этиловом эфире, циклогексане. С увеличением степени изотактичности растворимость полимера снижается. Макромолекулы неионизованной П. к. в водном р-ре свернуты в клубки, стабилизированные внутри- и межмолекулярными водородными связями, вандерваальсовыми взаимодействиями, особенно гидрофобными взаимодействиями неполярных метильных групп. При ионизации П. к. ощутимо возрастает вязкость ее р-ра, т. к. происходит заметное разворачивание клубков вследствие электростатич. отталкивания ионизованных карбоксильных групп. Кооперативный конформационный переход из плотного в более развернутый клубок обнаруживается в узком интервале рН при степени ионизации П. к. 0,1—0,15. Водный р-р П. к. — типичный полиэлектролит (см. *Макромолекула, Полиэлектролит*). Константа диссоциации (pK_a) П. к. заметно зависит от природы растворителя, концентрации р-ра, природы нейтрализующего (титрующего) агента, микротаكتичности и слабо зависит от мол. массы. Для водного р-ра П. к. (концентрация 0,04 моль/л, 25 °С, титрование 0,1 н. р-ром NaOH) эффективное значение pK_a ок. 7,0. Макромолекулы П. к. в р-рах обнаруживают способность к специфич. (избирательному) связыванию катионов (напр., Li^+ , Na^+ , Cu^{2+}), к-рая зависит от микротаكتичности цепей. П. к. взаимодействует с основаниями, образует полиэфиры.

Получение. П. к. получают радикальной полимеризацией М. к. в массе, водных р-рах или в органич. растворителях в присутствии радикальных инициаторов. Чаще всего полимеризацию проводят в кислых водных р-рах. Общая скорость полимеризации v , мол. масса M образующегося полимера и константа скорости роста цепи k_p резко уменьшаются с увеличением рН от 2 до 6, т. е. по мере ионизации мономера. Минимальная скорость соответствует рН 6—7. При рН > 7 , когда П. к. ионизована, с увеличением рН наблюдается возрастание v , M и k_p . Это обусловлено тем, что с увеличением ионной силы р-ра, т. е. с ростом содержания в р-ре катионов (напр., Na^+ в случае р-ра NaOH), нивелируется электростатическое отталкивание отрицательно заряженных мономера (метакрилат-аниона) и макрорадикала в акте роста цепи. При рН 9—10 в присутствии катионов аммония или изобутиламмония образуется синдиотактич. П. к. (со-

держание синдиотактич. диад в макромолекулах достигает 95%).

Скорость полимеризации М. к. в органич. растворителях и ее активность при сополимеризации во многом зависят от споеобности М. к. к ассоциации (напр., от способности образовывать циклич. димер или ассоциаты с молекулами растворителя).

П. к. можно получить также гидролизом ее полиэфиров (легко гидролизуются поли-*трет*-бутилметакрилат). Изотактич. П. к. получают гидролизом изотактич. полиизопропилметакрилата или поли-*трет*-бутилметакрилата.

М. к. легко сополимеризуется с большим числом мономеров; метакрилат-анион — с акриламидом, диэтилпиридинметакрилатом, винилпирролидином, *N*-винилпирролидином и др. Сополимеры М. к. можно также получать *полимераналогичными преращениями*.

Применение. Соли П. к. применяют как эмульгаторы, а также добавки, повышающие вязкость автыважных ванн, используемых для подшлифовки синтетического волокна. Сополимеры бутадиена с М. к., а также тройные сополимеры стирол — М. к. — метакрилат используются для приготовления клеев. Сополимеры бутилметакрилата с М. к. в смеси с частично гидролизованым поливинилацетатом оказались эффективными компонентами клеев, применяемых в произ-ве фанеры и др. слоистых материалов. Промышленным продуктом является сополимер бутадиена или изопрена с небольшим количеством М. к. (см. *Карбоксилатные каучуки*). М. к. используют в качестве сомономера в производстве *органических стекол*. Сополимеры М. к. используются также как *ионообменные смолы*.

Впервые П. к. была получена Фиттигом в 1877—80.

Лит.: Schildknecht С. Е., Vinyl and related polymers, N. Y.—L., 1952; Вадулик П., Химия мономеров, пер. с чеш., т. 1, М., 1960; P i l n e r S. H., A practical course in polymer chemistry, N. Y., 1961; Мономеры, пер. с англ., М., 1953; Кабанов В. А., Топчиев Д. А., Высокомогл. соед., А13, № 6, 1324 (1971). Д. А. Топчиев.

МЕТАКРИЛОНИТРИЛА ПОЛИМЕРЫ (polymethacrylonitrile, Polymethakrylnitril, polyméthacrylonitrile).

Метакрилонитрил (нитрил метакриловой к-ты) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{N}$ (М.) — прозрачная, бесцветная жидкость; плотность 0,7991 г/см³ (18 °С); n_D^{25} 1,3977; η^{20} 0,392 мл-сек/м², или спз; т. пл. — 35,8 °С; т. кип. 90,3 °С; теплота испарения 31,8 кДж/моль (7,6 ккал/моль); теплота полимеризации ~ 64 кДж/моль (15,3 ккал/моль); темп-ра вспышки 12,8 °С; поверхностное натяжение 0,024 н/м (24,4 дин/см²) при 20 °С. М. образует азеотропную смесь с водой (84% М.), кипящую при 76,5 °С. М. хорошо растворим во всех органич. растворителях. В 100 г воды при 20 °С растворяется 2,59 г М., в 100 г мономера — 1,62 г воды. Нитрильные группы М. омыляются до амидных (в мягких условиях) и до карбоксильных (в жестких условиях), гидрируются до аминых; при взаимодействии М. с формалином образуется триазин. По двойной связи М. присоединяются спирты, меркаптаны, фенолы, амины и др. под действием щелочных катализаторов (реакции цианэтилирования), а также водород и др. М. легко сополимеризуется по радикальному механизму с другими мономерами (таблица).

М. хранят и транспортируют в алюминиевых бочках; ингибиторы — метилламин или α -нитрозо- β -нафтол. В отсутствие ингибиторов М. полимеризуется под действием света, кислорода и различных примесей.

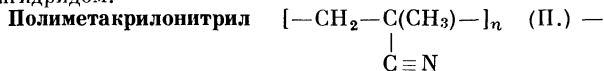
М. значительно токсичнее акрилонитрила, но, в отличие от последнего, не обладает раздражающим действием на слизистую оболочку глаз и на кожу.

Высокоэффективный способ получения М. в пром-сти — окислительный аммонолиз изобутилена

Константы сополимеризации метакрилонитрила (r_1) с различными сомономерами (r_2)

Сомономер	r_1	r_2	Темп-ра сополимеризации, °C
Акрилонитрил	2,68	0,32	60
Метилметакрилат	0,70	0,74	80
α -Метилстирол	0,35	0,20	80
Бутадиен	0,04	0,36	5

в газовой фазе при 300—600 °C; инертный разбавитель — водяной пар или азот; катализатор — соединения сурьмы, олова или молибдена. В лабораторных условиях лучший способ синтеза М. — дегидратация метакриламида путем перегонки его с фосфорным ангидридом.



прозрачный полимер белого или светло-желтого цвета; темп-ра размягчения ок. 115 °C. Мономерные звенья в П. присоединены гл. обр. по типу «голова к хвосту». В основной цепи макромолекулы содержатся в сравнительно небольшом количестве кетенинные звенья $-CH_2-C(CH_3)=C=N-$. П. растворим во многих органич. растворителях и в собственном мономере. Растворение в конц. серной к-те сопровождается частичным омылением П. Нерастворимые П. получают в результате самопроизвольной полимеризации мономера или при полимеризации в присутствии комплексных металлоорганич. катализаторов.

Под действием к-т и щелочей нитрильная группа П. способна омыляться до амидной, а затем до карбоксильной группы. При нагревании (160 °C и выше) образуется лестничный полимер с системой сопряженных двойных связей нафтиридинового типа.

Стереорегулярные кристаллич. полимеры и сополимеры М. плавятся при 220—240 °C; они не растворяются в обычных органич. растворителях, напр. в сероуглероде, спиртах, эфирах; растворяются в органич. и неорганич. к-тах. Эти продукты характеризуются сравнительно высокими физико-механич. показателями.

П. и сополимеры М. получают как радикальной (в р-ре или эмульсии), так и анионной полимеризацией. В качестве катализаторов предложены также соединения типа $Li[Zn(C_2H_5)_2C_4H_9]$, способствующие образованию стереорегулярных полимеров.

Из-за низкой теплостойкости, изменения окраски при нагревании и плохой текучести П. не нашел практич. применения. В очень ограниченном масштабе используются сополимеры М. с акриловой или метакриловой к-тами и их эфирами для произ-ва небьющихся стекол. Тройные сополимеры М., стирола и бутадиена (содержание М. от 10 до 90%), полученные в эмульсии, в смеси с поливинилхлоридом используют в производстве пленок и электроизоляционных лаков и эмалей. Прочность при растяжении такой пленки $0,06 \text{ Мн/м}^2$ ($0,57 \text{ кгс/см}^2$), модуль упругости $2,5 \text{ Мн/м}^2$ (25 кгс/см^2), относительное удлинение 5,3%.

Лит.: Марек О., Томка М., Акриловые полимеры, пер. с чеш., М.—Л., 1966; Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, пер. с англ., т. 1—2, М., 1967; Рогов И. З. А. [и др.], Хим. пром-сть, № 5, 267 (1958).

Н. М. Федер.

МЕТАКРОЛЕИНА ПОЛИМЕРЫ (polymethacrolein, Polymethakrolein, polyméthacroléine).

Метакролеин (изобутеналь, 2-метилпропеналь)

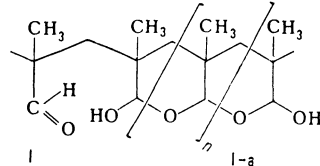
$$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \\ CH_2=C(CH_3)-CH=O \end{array} \quad (M.)$$

— бесцветная жидкость с резким запахом, лакризатор; т. пл. ниже -78 °C; т. кип. $68,6-68,8$ °C; плотность $0,8721 \text{ г/см}^3$ (20 °C); n_D^{20} 1,4312. М. плохо растворим в воде (6,4 г

в 100 г воды), хорошо — в органических растворителях. С водой образует азеотропную смесь. М. самопроизвольно полимеризуется при хранении; фенолы ингибируют полимеризацию. М. сополимеризуется с метакрилонитрилом, стиролом, акролеином, винилацетатом и др.

В лаборатории М. синтезируют конденсацией пропионола с формальдегидом в присутствии солянокислого диэтиламина с добавлением соды (рН ≈ 7) при нагревании до $40-45$ °C в течение 30 мин (реакция Манниха). В пром-сти М. получают окислением изобутилена кислородом или воздухом при 500 °C и выше в присутствии окисно-медных катализаторов. Очистка, анализ и физиология, действие аналогичны акролеину (см. *Акролеин полимеры*).

Полиметакролеин (П.). При радикальной полимеризации М. с использованием воды и окислительно-восстановительной системы мономерные звенья входят в цепь в положении 1,2; в макромолекулах образующегося полимера содержится в основном полуацетальные структуры I-a (70—80%), а также свободные альдегидные группы I:

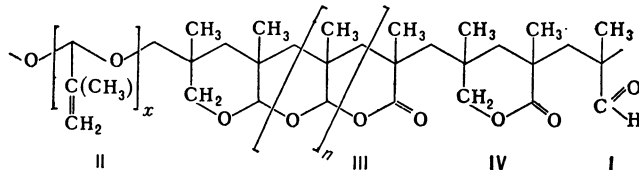


Такую полимеризацию осуществляют в эмульсии или на границе раздела фаз М.—вода в присутствии соответственно системы персульфат калия — азотнокислое серебро или персульфат калия — метабисульфит натрия.

При радикальной полимеризации М. в отсутствие окислительно-восстановительной системы и воды образуется полимер, в макромолекулах к-рого содержатся только свободные альдегидные группы. Циклизация последних происходит под действием паров воды и CO₂, содержащихся в атмосфере.

При радикальной полимеризации на границе раздела фаз М.—вода получены порошкообразные полимеры с мол. массой 200 000 и более (темп-ра размягчения $210-230$ °C для П. с мол. массой 200 000). П. растворимы в пиридине, диметилформамиде, тетрагидрофуране, диметилсульфоксиде и др. органич. растворителях и нерастворимы в воде. Их можно использовать как селективные комплексообразователи на ионы тяжелых металлов.

Полимеризация М. под действием анионных катализаторов (нафтила натрия, тритила калия, натрийафталена или литийбутила) протекает одновременно по положению 1,2 (структура I) и 3,4 (структура II); звеньев, соответствующих присоединению молекул М. в положении 1,4, не обнаружено. Кроме того, наблюдается образование лестничных (III) и лактонных (IV) структур:



Структура II. определяет его темп-ру плавления ($120-380$ °C), к-рая повышается с увеличением количества звеньев III. Степень превращения М. в полимер может достигать 100%. Анионную полимеризацию проводят, как правило, в р-ре, и полимер получают в виде порошка, растворимого в органических растворителях.

При катионной полимеризации М. в присутствии газообразного BF₃ П. получается в виде прозрачных блоков, не растворимых в органич. растворителях и воде; т. пл. $380-390$ °C.

Некоторые свойства пластмасс до и после металлизации*

Показатель	Феноло-формальдегидный прессматериал с древесной мукой	Феноло-формальдегидный гетинакс	Поливинилхлорид	Поливинилденхлорид	Полистирол	Полиметилметакрилат	АБС-пластик
Прочность**, Mn/m^2							
при растяжении	55 (85)	90 (100)	50 (60)	50 (64)	35 (45)	70 (85)	40 (50)
при изгибе	85 (100)	110 (125)	—	105 (120)	90 (105)	70 (85)	60 (85)
Ударная вязкость, $кдж/м^2$, или $кгс\cdot см/см^2$	15 (20)	40 (45)	—	50 (60)	15 (20)	20 (22)	20 (35)
Теплостойкость, °С	135 (265)	160 (243)	77 (107)	82 (121)	77 (113)	68 (121)	88 (101)
Водопоглощение за 24 ч, %	0,44 (0,12)	3,5 (0,12)	0,42 (0,11)	0,08 (0,02)	0,01 (0,00)	0,35 (0,03)	1,00 (0,07)

* Без скобок даны показатели для пластмасс до металлизации, в скобках — после электролитич. металлизации в два слоя: медь 7,6 мкм и кадмий 12,7 мкм. ** 1 $Mn/m^2 \approx 10$ $кгс/см^2$.

в р-р $SnCl_2$, а затем в р-р соли благородного металла, напр. серебра. Если металлизуют только часть изделия, то поверхности, к-рые не нужно металлизировать, покрывают лаком, препятствующим закреплению каталитич. слоя.

После сенсibilизации изделие промывают и подвергают активации катализатором, для чего погружают в р-р азотнокислого серебра. Сенсibilизацию и активацию можно совмещать, помещая материал в р-р, содержащий двухвалентное олово и соль благородного металла. Обработанные изделия тщательно промывают, т. к. даже активатора могут вызвать преждевременное восстановление металла из солей в металлизационных р-рах. Подготовленные поверхности подвергают химич. меднению из щелочных р-ров двухвалентных комплексов меди. В качестве восстановителя используют формальдегид, способный восстанавливать медь при комнатной темп-ре. В этом случае процесс носит автокаталитич. характер и не прекращается даже после того, как весь каталитич. слой закрыт медью.

Описанный метод позволяет получать высококачественные и красивые изделия из пластмасс, к-рые дешевле и легче соответствующих изделий из металлов. Недостаток метода заключается в ограниченности круга применяемых металлов и в разрушительном действии электролитич. ванны на полимер. Последнее обстоятельство делает невозможным применение электролитич. осаждения для металлизации нек-рых изделий, напр. оптич. назначения.

Химич. металлизацию можно осуществить др. путем. Для этого изделия подвергают обработке с целью образования на поверхности полимера функциональных групп ($-SO_3H$, $-OH$, $-COOH$), способных обменивать ионы металлов или их комплексы на ионы водорода. Для улучшения металлизации поверхность дополнительно активируют в р-рах солей благородных металлов. Затем изделие помещают в металлизационный р-р на 3—5 мин, после чего восстанавливают ионы сорбированного металла. Этот метод позволяет добиться высокой адгезии металла к пластмассе, однако пригоден для обработки ограниченного круга материалов.

Катодное распыление металлов в вакууме [остаточное давление воздуха $1,33-13,3$ $н/м^2$ ($1 \cdot 10^{-2}-1 \cdot 10^{-1}$ $мм рт. ст.$)]. В этом процессе катод, изготовленный из напыляемого металла, медленно разрушается под воздействием ударяющихся о него положительных ионов разреженного воздуха. Частицы вещества катода осаждаются на изделии. К достоинствам метода следует отнести высокую прочность сцепления металла с пластмассой, к недостаткам — разогрев изделий во время металлизации, ограниченный круг металлов, пригодных для изготовления катода, и необходимость соответствия конфигурации катода форме изделия.

При М. п. распылением расплавленного металла струей воздуха или газа частицы

металла с большой силой ударяются о поверхность изделия и прилипают к ней. Для расплавления металла и управления металло-воздушной струей применяют электродуговые и газопламенные аппараты, а также аппараты, питаемые токами высокой частоты и работающие с использованием низкотемпературной плазмы. Этот метод позволяет покрывать металлами большие поверхности, однако не обеспечивает необходимой равномерности и гладкости металлич. слоя и достаточной адгезии металла к пластмассе. Кроме того, в связи с опасностью расплавления и деструкции полимера необходимо пользоваться металлами и сплавами с низкими темп-рами плавления.

Горячее тиснение маркировки или рисунков на изделиях из пластмасс с использованием металлизированной полимерной пленки осуществляют в специальных прессах. Метод производителен и прост, однако позволяет металлизировать только плоские поверхности (см. *Печать на полимерах*).

При нанесении на поверхность изделий лака или клея, смешанного с металлич. пудрой, образуется электро- и теплопроводное покрытие.

Металлизированные пластмассы находят широкое применение. В машиностроении и электротехнике их используют для изготовления электрообогреваемых, антистатич. и антимагнитных изделий, а также электролюминесцирующих панелей со светящимися надписями и различными указателями. Оптич. промышленность выпускает поглощающие и интерференционные фильтры, зеркала и призмы. В радиотехнике и электронике металлизированные изделия применяются для изготовления печатных схем, конденсаторов, электродов, микромодулей, а также ручек управления и деталей внешней отделки радиоприемников, телевизоров, магнитофонов и различной аппаратуры. В авиа-, автомобиле- и вагоностроении применяют металлизированные детали внешнего и внутреннего оформления. Значительная часть товаров широкого потребления из пластмасс выпускается с полированным или матовым металлич. декоративным покрытием, а также с покрытием «мороз», «муар» или металлизированным рисунком.

Лит.: Ротрелл Б., Дитрих З., Тамкина И., Нанесение металлических покрытий на пластмассы, пер. с чеш., Л., 1968; Катц Н. В., Металлизация тканей, 2 изд., М., 1972; Шалкаускас М. И., Ваклялис П. - А. Ю., Химическая металлизация пластмасс, Л., 1972; Холланд Л., Нанесение тонких пленок в вакууме, пер. с англ., М., 1963; Nargus H., Metallizing of plastics, N. Y. — L., 1960.

М. М. Гудимов, Э. Ф. Маркина.

МЕТАЛЛОНАПОЛНЕННЫЕ ПЛАСТИКИ (metal filled plastics, metallgefüllte Plaste, plastiques chargés du métal) — пластмассы с металлич. порошкообразным или волокнистым наполнителем.

Состав. В качестве связующего для М. п. используют большинство термопластов, феноло-формальдегидные, эпоксидные и полиэфирные смолы, кремнийорганич. полимеры, а также каучуки.

Металлич. порошки (частицы их могут иметь сферическую или чешуйчатую форму) изготавливают из железа, меди, алюминия, серебра, никеля, олова, висмута, кадмия, палладия и др. Железо и медь могут катализировать термоокислительную деструкцию связующего в М. п., поэтому поверхность частиц порошков из этих металлов иногда лакируют. Быстро окисляющиеся с поверхности порошки алюминия, железа и меди не применяют в производстве электропроводящих полимерных материалов.

Металлич. волокна изготавливают обычно из меди, алюминия, стали, бериллия, бора, тантала, титана, магния, вольфрама и молибдена. Диаметр волокна колеблется от 0,01 до 0,2 мм, а длина от 6 до 25 мм. М. п., содержащие в качестве наполнителя «усы» (монокристаллы металлов в виде волокон длиной ок. 1 мкм), обладают очень высокими физико-механич. характеристиками, однако изготовление «усов» сложно и поэтому такие М. п. не нашли пока промышленного применения.

Кроме связующего и металлич. наполнителя, М. п. могут содержать др. наполнители минерального и органич. происхождения, стабилизаторы, красители, пластификаторы и поверхностно-активные в-ва, тип и количество к-рых зависят главным образом от природы связующего.

Производство. Простейший способ изготовления М. п. заключается в смешении металлич. наполнителя с порошком, гранулами, расплавом твердого полимера или жидким связующим в смесителях различного типа. Из полученной смеси прессуют изделия. Этот способ наименее энерго- и трудоемок, однако он не обеспечивает равномерного распределения наполнителя в материале.

М. п. можно получить также по след. технологии: предварительно приготвленную суспензию металла (чаще всего водную) смешивают с р-ром полимера или латексом, а затем коагулируют. Этот способ прост в аппаратном оформлении, но полученный таким образом материал содержит значительное количество поверхностно-активных веществ (стабилизаторы суспензии). Менее распространены способы, основанные на вибропомоле металла с одновременным его диспергированием в полимере или мономере. Диспергированный в мономере металл часто является катализатором полимеризации. М. п. с размером частиц наполнителя менее 0,25 мкм можно получить также термическим или электролитическим разложением металлоорганических соединений (например, карбониллов или формиатов), предварительно диспергированных в мономерах, олигомерах, р-рах, расплавах или суспензиях полимеров.

При изготовлении М. п. с волокнистым наполнителем последний погружают в емкость с жидким связующим, затем извлекают, высушивают и из полученного материала прессуют изделия. Этот метод позволяет получить М. п. более высокого качества, чем при смешении волокнистого наполнителя с порошком или гранулами полимера.

Изделия, обладающие анизотропией электро- и теплопроводности, формуют в электромагнитном поле, в результате чего происходит ориентация наполнителя и создание токопроводящих цепочек.

Свойства. Прочностные характеристики М. п. в значительной степени определяются адгезией металла к связующему. Адгезия металлов к синтетическим полимерам уменьшается в ряду: никель, сталь, железо, олово, свинец. Адгезия металлов к полимерам м. б. вызвана как физическим, так и химич. взаимодействием между ними (см. *Адгезия*). Напр., в случае наполнения полимеров металлами платиновой группы или золотом решающую роль играют ван-дерваальсовы силы. Полимеры с ненасыщенными связями способны образовывать с металлами комплексные соединения, а карбоксилсодержащие поли-

меры взаимодействуют с металлич. наполнителем в отсутствие окислителей за счет свободных электронов. Карбоксильные, фенольные и гидроксильные группы связующего образуют с окислами металлов, практически всегда присутствующими на поверхности наполнителя, связи ионного или ион-дипольного характера. Между металлич. наполнителем и связующим возможно также образование водородных связей.

Толстые окисные пленки с большим количеством дефектов (напр., на поверхности медного наполнителя) обладают низкими физико-механич. показателями; по этим дефектам происходит разрушение пары металл — полимер. С другой стороны, тонкие прочные окисные пленки на поверхности алюминиевого или железного наполнителя обеспечивают прочную связь металла с полимером.

Кроме того, прочность связи компонентов в М. п. зависит от способа их изготовления. Наибольшая прочность отмечена в том случае, когда при получении М. п. частицы металла формируются в полимере, олигомере или мономере, т. к. в момент образования они обладают высокой реакционной способностью.

М. п. обладают более высокими, чем исходные полимеры, прочностными характеристиками, термостойкостью и теплопроводностью (таблица).

Свойства металлонаполненных пластиков на основе эпоксидной смолы типа ЭД-5 и металлического волокна (содержание волокна 20% по объему, длина волокна 6,5 мм, диаметр 0,1 мм)

Показатели	Исходная смола	Волокно		
		алюминий*	медь	сталь
Прочность, Mn/m^2 ($кгс/см^2$) при растяжении . . .	6,1 (61)	22 (220)	30 (300)	36 (360)
при сжатии	91 (910)	115 (1150)	122 (1220)	132 (1320)
Модуль упругости при сжатии, Mn/m^2 ($кгс/см^2$)	740 (7400)	3920 (39200)	3360 (33600)	4890 (48900)
Теплопроводность, $вт/(м \cdot К)$, [$ккал/(м \cdot ч \cdot ^\circ C)$]	20,3 [17,8]	116,3 [100]	117,6 [102]	129,6 [114]

* Длина 9,5 мм.

Однако введение более 40% порошкообразного металлич. наполнителя обычно приводит к некому снижению прочности вследствие возрастания внутренних напряжений в высоконаполненном пластике. Наполнение полимера волокнистым наполнителем приводит к большему возрастанию прочностных характеристик и теплопроводности М. п., чем при наполнении порошком. Напр., введение в эпоксидную смолу 10% алюминиевых волокон (длина 9,5 мм, диаметр 0,18 мм) приводит к повышению прочности при растяжении на 110% и теплопроводности на 425%. Этот же эффект по теплопроводности достигается при введении 32% алюминиевого порошка с размером частиц 0,02 мм; при этом прочность пластика при растяжении не меняется. С увеличением длины и диаметра волокна возрастает прочность М. п. при сжатии и его теплопроводность, к-рая может быть в десять раз выше, чем у чистого полимера.

С увеличением содержания металлич. наполнителя (кроме железа и меди) возрастает стойкость М. п. к термоокислительной деструкции. Напр., введение в полистирол 8% коллоидных частиц свинца повышает темп-ру начала деструкции полистирола с 280 до 320 °C, а 45% свинца — до 350 °C.

М. п. обладают электрич. проводимостью, зависящей от типа металла, степени наполнения, смачиваемости наполнителя связующим и условий переработки мате-

риала. Максимальная проводимость достигается в том случае, когда металлич. наполнитель не окисляется и возможные его химич. реакции со связующим происходят только на поверхности контакта металл — полимер. При одной и той же степени наполнения электропроводность М. п. возрастает с увеличением дисперсности наполнителя. Напр., при наполнении полимера серебряным порошком с размером частиц $2-6 \text{ мкм}$ можно достичь уд. электропроводности $10^5-10^6 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ($10^3-10^4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Сферич. частицы металлического порошка частично отслаиваются от связующего, что обуславливает различную электропроводность в различных слоях материала. Лучших результатов удается достичь при использовании порошков с частицами чешуйчатой формы, к-рые располагаются в материале более равномерно и не отслаиваются.

Зависимость электропроводности М. п. от степени наполнения нелинейна. На примере эпоксидной смолы с железным, свинцовыми и никелевым наполнителями установлено, что при содержании наполнителя до 20% (по массе) частицы наполнителя располагаются в виде отдельных изолированных агрегатов. В этом случае уд. электропроводность составляет $10^{-10}-10^{-7} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ($10^{-12}-10^{-9} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и реализуется за счет ионной проводимости через контакт полимер — металл. С увеличением количества наполнителя все большее число частиц металла образует токопроводящие мостики, что ведет к резкому возрастанию удельной электропроводности материала до $10^{-2} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ($10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Максимальная электропроводность достигается при степени наполнения М. п. ок. 40%. При этом частицы наполнителя образуют токопроводящую коагуляционную структуру. В этом случае перенос зарядов осуществляется преимущественно через контакт металл — металл (см. также *Электропроводящие полимерные материалы*).

Нек-рые металлич. наполнители придают полимерам специфич. свойства, напр. порошки железа и его сплавов — ферромагнитные свойства, чешуйки алюминия, никеля, серебра и др. — низкую газо- и паропроницаемость, порошки алюминия и медных сплавов — декоративность. М. п. на основе тонкодисперсных порошков платины, палладия, родия, иридия и железа обладают способностью катализировать реакции гидрирования и часто превосходят по каталитич. активности металлич. порошки. Материалы, наполненные свинцом, кадмием и вольфрамом, пригодны в качестве защиты от излучений высокой энергии.

Применение. М. п. дешевы, доступны и заменяют цветные и драгоценные металлы при изготовлении подшипников, втулок, вкладышей и др. изделий с высокой теплопроводностью и низким температурным коэфф. линейного и объемного расширения. Они применяются в производстве магнитных лент, экранов для защиты от высокочастотных электромагнитных помех, нагревателей для точного термостатирования различных приборов, устройств для отвода статич. электричества, токопроводящих элементов на панелях из диэлектриков, сопротивлений, конденсаторов и соединительных проводов в печатных радио- и электрич. схемах.

Лит.: Электропроводящие полимерные материалы, М., 1968; Натансон Э. М., Ульберг Э. Р., Коллоидные металлы и металлополимеры, Киев, 1971; Натансон Э. М., Брык М. Т., Металлополимеры, Успехи химии, 41, 1465 (1972).

МЕТАЛЛОПЛАСТ (Metalloplast) — листовой конструкционный материал, состоящий из металлич. полосы (листа) с одно- или двухсторонним полимерным покрытием. Толщина металлич. полосы обычно составляет $0,3-1,2 \text{ мм}$, полимерного покрытия — $0,05-1,0 \text{ мм}$. Покрытие м. б. одноцветным или многоцветным, гладким или рельефным, имитировать ценные породы дерева, мрамор и др. М. не расслаивается и не коро-

бится при механич. обработке, штамповке, гибке и сварке, изделия из него не нуждаются в антикоррозионной защите и декоративной отделке.

Для изготовления М. пригодно большинство листовых конструкционных металлич. материалов — из стали, алюминия и его сплавов, титана и др. Полимерный слой может состоять из полиолефинов, фторопластов, полиамидов, пластифицированного поливинилхлорида и др.

М. обычно производят на непрерывных линиях. Процесс включает след. технологич. операции: 1) обработка металлич. полосы для повышения ее адгезии к полимерам и предотвращения коррозии, напр. обезжиривание, травление, фосфатирование; 2) промывка и сушка; 3) нанесение полимерного покрытия путем наклеивания на металлич. полосу заранее изготовленной полимерной пленки, намазывания *пасты полимерной* или *напыления* полимера в порошкообразном состоянии (методы лакирования и эмалирования металлич. полос в данной статье не рассматриваются; соответствующие материалы к М. не относятся); 4) оплавление полимера (при напылении), нанесение рисунка и тиснение рельефа; 5) охлаждение М., разрезание его на куски и упаковка. Существующие методы производства М. отличаются в основном способом нанесения полимера на металл.

Наиболее целесообразно объединить производство металлич. полосы и нанесение на нее полимерного покрытия в единый технологич. процесс, однако это удается не всегда, т. к. скорость поступления металлич. полосы с прокатного стана определяется ее толщиной и часто отличается от скорости проведения др. операций.

Наклеивание полимерной пленки. В наибольшей степени пром-стью освоен процесс наклеивания на непрерывно движущуюся стальную полосу пленочного пластика. В качестве клея применяют р-р сополимера винилхлорида с винилацетатом (2 ч.) в диклогексаноне (5 ч.). Во время эксплуатации М. пластификатор из пластика переходит в клеевой шов, что снижает прочностные характеристики последнего. Поэтому поливинилхлоридный клей заменяют на эпоксидный или фенолоформальдегидный, к-рые обеспечивают стабильность свойств М. во времени.

Технология наклеивания в установке непрерывного действия заключается в следующем. На движущуюся металлич. полосу намазывающим роликом наносят слой клея, подогревают его в первой печи до $40-50 \text{ }^\circ\text{C}$ (для поливинилхлоридного и фенолоформальдегидного клеев) или до $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (для эпоксидных клеев), прикапывают валками пленку и направляют полученное изделие во вторую печь для окончательного отверждения клея. По выходе из нее разогретый М. подвергают тиснению, после чего охлаждают. Скорость движения стальной полосы в установке не превышает $0,5 \text{ м/сек}$.

Полученный М. сочетает прочность стального листа с химич. стойкостью пластика. При комнатной тем-ре он устойчив в р-рах серной и уксусной к-т, а также щелочей. Пленка на поверхности М. не набухает в бензине, керосине и минеральных маслах. С повышением тем-ры химич. стойкость полимерной пленки снижается. Электроизоляционные свойства М. зависят от толщины полимерного покрытия. Так, при толщине $0,12 \text{ мм}$ электрич. прочность составляет 4500 в , при $0,25 \text{ мм}$ — 7000 в и при $0,30 \text{ мм}$ — 9000 в . М. этого типа может длительно работать в интервале тем-р от -40 до $65 \text{ }^\circ\text{C}$. Он легко штампуется и режется, а также сваривается электродуговой и рельефной односторонней сваркой без удаления покрытия. Во время эксплуатации изделий из таких М. пластификатор вытекает на поверхность полимерной пленки и испаряется, а пленка становится более жесткой и хрупкой.

Процесс плакирования непрерывно движущейся полосы металла полиэтиленовой пленкой принципиально не отличается от описанного выше плакирования пленочным пластикатом. Т. к. надежные клеи для полиэтилена отсутствуют, необходимой адгезии пленки к металлу добиваются частичным окислением ее поверхности горячим воздухом, кислородом, к-тами, УФ-облучением или др. методами. Установлено, что при введении в полиэтилен высокодисперсных минеральных наполнителей и органических перекисей эффективность окисления резко возрастает. Описан, например, метод прикатки полиэтиленовой пленки, содержащей 8—10 об. ч. талька, к нагретой до 200—250 °C стальной полосе.

Нанесение паст (пластизолов). Практич. значение имеет нанесение пластизола на металлич. полосу по клеевому подслою. Применение пластизола позволяет исключить операцию изготовления пластикатовой пленки, что снижает стоимость М. Пластизол приклеивают теми же клеями, что и пластикат. Наносят его на стальную полосу, покрытую слоем клея, при помощи скребкового ножа или намазывающего ролика. Толщина полимерного покрытия регулируется высотой подъема ножа (ролика) над полосой металла. Затем М. попадает в печь, где поливинилхлорид набухает в пластификаторе, после чего проходит тисильные валки, охлаждается и направляется на разрезывание и упаковку. Свойства полученного этим методом М. практически не отличаются от свойств М., полученного наклеиванием пластиката на стальную полосу.

Напыление порошков. Порошки полимеров напыляют на металлич. полосу в псевдооживленном слое и в электрич. поле высокого напряжения с последующим оплавлением порошка.

В первом случае полоса металла проходит индукционную печь, где нагревается на 30—80 °C выше температуры плавления полимера, после чего падает в камеру напыления, где порошок полимера поддерживается в псевдооживленном состоянии потоком воздуха, поступающего через пористое дно камеры. Соприкасаясь с горячей поверхностью металла, полимер оплавляется и прилипает к ней, а затем уплотняется тисильными валками. Скорость движения полосы в агрегате не превышает 0,2 м/сек. Этот способ пригоден только для тех полимеров, темп-ра начала деструкции к-рых лежит намного выше темп-ры перехода их в вязкотекучее состояние, напр. полиэтилена, поливинилхлорида, алифатич. полиамидов, поливинилбутирала. Процесс прост в аппаратурном оформлении, но не обеспечивает равномерной толщины полимерного покрытия.

При напылении полимеров в электрич. поле порошок давлением воздуха или вибратором подается в камеру, где около поверхности движущейся металлич. полосы с помощью коронирующей электродной сетки, находящейся под напряжением ок. 100 кВ, и диэлектрич. боковых экранов создается равномерное электрич. поле. При напряженности поля 8—9 кВ/см электрич. взаимодействие между заряженными частицами полимера и полосой металла обеспечивает равномерное распределение порошка по поверхности вплоть до скорости движения полосы 2—3 м/сек. Производительность процесса зависит в нек-рых случаях не только от скорости напыления, но и от скорости охлаждения полимера. Напр., достаточная адгезия фторопласта к стальной полосе достигается при скорости охлаждения покрытия 1—2 °C/мин, к-рую удается реализовать только при скорости движения полосы металла не выше 1 м/мин.

Наведенное в металле электрич. поле и поляризация макромолекул приводят к значительному росту адгезии полимера к металлу и возникновению в полимерной пленке пограничного слоя толщиной до 10—15 мкм, твердость к-рого в 2—3 раза выше твердости «свобод-

ной» пленки. Кроме того, пограничный слой обладает высокой эластичностью. Напр., разрушение фторопластового покрытия толщиной 70—90 мкм происходит вместе с разрушением стальной полосы. Отслаивания полимерной пленки или ее разрушения не наблюдается при кипячении М. в течение нескольких ч в дистиллированной воде, 3%-ном р-ре поваренной соли или уксусной к-ты.

Применение. В строительстве М. применяют для отделки стен зданий, перил балконов, крыш, водосточных желобов, внутренней обшивки стен, изготовления дверных и оконных рам и др. Из М. изготавливают корпуса автомобилей, внутреннюю отделку вагонов и автофургонов. Кроме того, М. применяют для производства корпусов холодильников, стиральных машин, радиоприемников, телевизоров, тары для хранения агрессивных материалов и др.

Впервые производство М. было начато в Германии в начале 40-х годов 20 в. В 1969 выпуск рулонной стали с полимерным покрытием во всех капиталистических странах составил 300 млн. м²; предполагается, что в 1974 половина всех изделий из листовых металлов будет выпускаться с полимерным покрытием.

Лит.: Полякова К. К., Зельцер Ю. Г., Полимерные покрытия листового проката, М., 1971; Файнштейн В. М., Оборудование для нанесения полимерных покрытий на листовую прокат за рубежом, М., 1973.

А. А. Черников.

МЕТИЛАКРИЛАТА ПОЛИМЕРЫ [poly(methyl acrylate), Polymethylakrylat, polyacrylate de méthyle].

Метилакрилат $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOCH}_3$ (М.).

Свойства. М. — бесцветная прозрачная легко воспламеняющаяся жидкость; т. кип. 80,2 °C; плотность 0,9564 г/см³ (20 °C); n_D^{20} 1,4040; уд. теплоемкость 2,01 кДж/(кг·К) [0,48 кал/(г·°C)]; теплота испарения 385,18 кДж/кг (92 кал/г); темп-ра вспышки 10 °C; пределы взрываемости при 25 °C в смеси с воздухом 2,8—25%. М. хорошо растворим во многих органич. растворителях (спиртах, кетонах, эфирах, ароматич. углеводородах и др.); растворимость М. в воде 5,2%, растворимость воды в М. 2,44% (по массе). М. легко образует азеотропные смеси с водой и др. гидроксилсодержащими соединениями. М. токсичен, обладает наркотическим и общеядовитым действием; пары его действуют на слизистые оболочки; максимально допустимая концентрация М. в воздухе 0,001% (по объему).

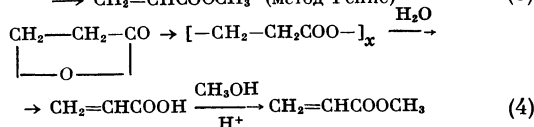
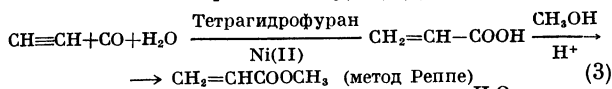
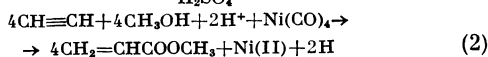
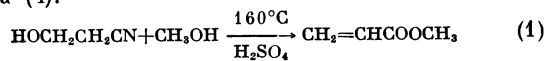
М. легко присоединяет по двойной связи амины, галогены и др., вступает в реакцию переэтерификации с высшими спиртами. М. легко полимеризуется при комнатной темп-ре, поэтому при хранении к нему добавляют ингибитор (как правило, гидрохинон или монометилвый эфир гидрохинона в количестве 0,0015—0,1%). Без ингибитора М. можно хранить при темп-рах не выше 10 °C в течение 3—4 недель. Ингибитор из М. удаляют отмывкой разб. водным р-ром щелочи с последующей перегонкой в атмосфере инертного газа.

М. легко сополимеризуется со всеми типами виниловых мономеров (таблица).

Константы сополимеризации метилакрилата (r_1) с некоторыми сомономерами (r_2)

Сомономер	r_1	r_2	Темп-ра, °C
Акрилонитрил . . .	1,22±0,20	0,70±0,20	20
Винилацетат . . .	9±2,5	0,1±0,1	60
Винилиденхлорид . . .	0,84±0,06	0,99±0,10	60
Винилхлорид . . .	0	0	60
Метилметакрилат . . .	>1	<1	20
Метилметакрилат . . .	1,5±0,01	0,3±0,005	65
Стирол	0,4±0,2	2,2±0,2	20
Стирол	0,15±0,05	0,7±0,1	60

Получение. В пром-сти М. получают в основном из этиленциангидрина (1), ацетилен (2, 3) и β -пропиолактона (4):



Степень чистоты выпускаемого продукта 95—99,9%.

Полиметилакрилат $\left[-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}}- \right]_n$ (П.).

Свойства. П. — бесцветный прозрачный полимер. Степень полимеризации П. в зависимости от способа получения, количества инициатора и типа растворителя колеблется от нескольких сотен до сотен тысяч. Ниже приведены некоторые свойства П.:

Плотность при 25°C, г/см ³	1,07
Показатель преломления n_D^{25}	1,479
Темп-ра стеклования, °C	8
Темп-ра хрупкости, °C	4
Уд. теплоемкость, кдж/(кг·К) [ккал/(кг·°C)]	1,97—2,04
Прочность при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²)	[0,47—0,48]
Относительное удлинение, %	750
Влагопоглощение за 24 ч, %	18,8
Диэлектрич. проницаемость	5—6
Уд. поверхностное электрич. сопротивление, Том [ом]	4—5
Электрич. прочность, кв/мм	[(4—5)·10 ¹²]
	28—34

П. растворим во многих органич. растворителях (ароматич. углеводородах, кетонах, сложных эфирах, хлоруглеводородах); нерастворим в воде. При нагревании выше 200°C он подвергается деструкции; при этом выделяется только ~1% мономера; П. становится хрупким (вследствие сшивания).

Получение. В пром-сти получают только атактич. П. Используют методы радикальной полимеризации в массе и р-ре, реже — в эмульсии и суспензии. В качестве инициатора обычно применяют азосоединения, перекиси, гидроперекиси; возможно также термич., фото- или радиационное инициирование. Наиболее приемлемы азосоединения вследствие их высокой эффективности; кроме того, они, в отличие от перекисей, не образуют сшивок. При полимеризации М. в массе получают р-р П. в метилакрилате. Для полимеризации М. в массе с добавкой фотосенсибилизатора (диацетила) при 30°C константы скорости роста (k_p) и обрыва (k_0) равны соответственно 720 и $2,15 \cdot 10^6$ л/(моль·сек); $k_p \cdot k_0^{-1/2} = 0,49$; энергия активации роста цепи 29,7 кдж/моль (7,1 ккал/моль).

При полимеризации в массе образуются полимеры высокой мол. массы, т. к. константа передачи радикала П. на мономер низка ($0,7 \cdot 10^{-5}$ — $4,0 \cdot 10^{-5}$ при 60°C). Для полимеризации М. в р-ре в присутствии динитрила азоизомаляной к-ты $k_p \cdot k_0^{-1/2}$ составляет 0,982 (при 44,1°C) и 1,93 (при 60°C); теплота полимеризации 78,7 кдж/моль (18,8 ккал/моль). П. низкой мол. массы синтезируют в р-ре, применяя агенты передачи цепи (CCl₄ и др.). Полимеризацией М. в эмульсии получают П. высокой мол. массы. Реакцию проводят в присутствии 1—5% неионных или анионных поверхностно-активных веществ; инициатором служат персульфаты или перекись водорода, растворенные в воде.

Изотактич. П. получен в лаборатории анионной полимеризацией М. при темп-рах от —60 до —80°C в присутствии *n*-бутиллития и др. анионных катализаторов. При комнатной темп-ре и выше атактич. и изоактич. полимеры аморфны.

Применение. М. применяют для «внутренней» пластификации жестких пластиков (с этой целью его сополимеризуют со стиролом, винилхлоридом, винилденхлоридом, акрилонитрилом, винилацетатом и др.). П. используют в производстве клеев, лаков, искусственной кожи, пленок и листов (при изготовлении бесосколочного стекла «триплекс»).

Впервые получили метилакрилат и сообщили о его полимеризации Каспари и Толленс в 1873.

Лит.: Schildknecht C. E., Vinyl and related polymers, N. Y., 1952; Riddle E. H., Monomeric acrylic esters, N. Y., 1954; Joshi R. M., Makromol. Chem., 66, 114 (1963); Mahadevan V., Samhappa M., там же, 16, № 2, 119 (1955); Matheson M. S. [a. o.], J. Am. Chem. Soc., 73, № 11, 5395 (1951); Chapirio A., Radiation chemistry of polymeric systems, N. Y., 1962; Furukawa J., Polymer, 3, № 3, 487 (1962); Matsuzaki K. [a. o.], J. Polymer Sci., pt A—1, 5, № 8, 2167 (1967). Б. С. Петрухин.

3-МЕТИЛБУТЕНА-1 ПОЛИМЕРЫ (polymethylbutene, Polymethylbuten, polymethylbutene).

3-Метилбутен-1 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (М.) — бесцветная легко воспламеняющаяся жидкость; темп-ра кипения 20,06°C; темп-ра плавления —168, 50°C; плотность 0,630 г/см³ (20°C); n_D^{15} 1,3672; упругость пара 46,93 кн/м², или 352,04 мм рт. ст. (0°C); 101,11 кн/м², или 758,36 мм рт. ст. (20°C); 438,7 кн/м², или 4,387 кгс/см² (70°C); $\Delta H_{298,16}^\circ$ —28994,8 дж/моль, или —6920 кал/моль; $C_{298,16}^\circ$ 118,79 дж/(моль·К), или 28,35 кал/(моль·°C); $S_{298,16}^\circ$ 333,94 дж/(моль·К), или 79,70 кал/(моль·°C).

М. обладает химич. свойствами, характерными для алкенов (напр., вступает в реакции присоединения по двойной связи, в реакции замещения в аллильном положении, образует комплексы с переходными металлами, полимеризуется и сополимеризуется с др. α -олефинами по катионному и координационно-ионному механизмам).

В пром-сти М. может быть выделен фракционированием пентан-амиленовой фракции (т. кип. до 78°C) пиролиза керосина (670—680°C; 100 кн/м², или 1 кгс/см²). Во фракции (12—13%), перегоняющейся в интервале 20—30°C, содержание М. до 40%.

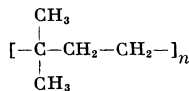
Смесь изомеров метилбутена с содержанием М. 5% получают также дегидрированием изопентана при 560—580°C и давлении 100 кн/м², или 1 кгс/см². Продукты отделяют от изопентана экстрактивной ректификацией диметилформамидом.

В лаборатории М. получают дегидратацией соответствующего спирта, а также пиролизом (220°C, безводная PbO) изоамилацетата.

Поли-3-метилбутен-1 $\left[-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}{\text{CH}}- \right]_n$ (П.) — кри-

сталлизующийся (период идентичности 6,84 Å, по рентгеноструктурным данным) термопластичный полимер белого цвета; т. пл. 240—310°C, плотность 0,9 г/см³ (20°C). По основным свойствам П. близок кристаллич. полиолефинам, напр. полипропилену и полиэтилену, однако темп-ра эксплуатации его существенно выше (~200°C). Термич. деструкция П. начинается при 300°C; при этом образуются углеводороды различного строения, причем первичным продуктом является, по-видимому, диизопропилциклопропан. Термоокислительная деструкция П. наблюдается уже при темп-рах ок. 100°C. Энергия активации 60,8 ± 5,1 кдж/моль (14,5 ± 1,2 ккал/моль). Продукты деструкции — гл. обр. ацетон, а также углеводороды и формальдегид. Аморфный П. окисляется быстрее кристаллического. Стабилизаторами служат замещенные фенолы, органич. фосфиты и др. Кристаллич. полимер, полученный при

полимеризации М. под действием $AlCl_3$ в интервале темп-р от $-130^\circ C$ до $-60^\circ C$ (алкилхлорид в качестве растворителя), имеет изомерную структуру:



П. получают стереоспецифической полимеризацией М. на катализаторах Циглера — Натта (C_2H_5)₃Al — α -TiCl₃ [соотношение (1,5—2) : 1] при 30—80°С в среде насыщенного углеводорода; энергия активации ~ 41 дж/моль (~ 10 ккал/моль). Схема получения типична для процессов стереоспециф. полимеризации α -олефинов (см. *Пропилена полимеры, Этилена полимеры*). Полимеры, получаемые при изомеризационной полимеризации М. в присутствии $AlCl_3$, пока практич. применения не нашли; интересен сам факт получения из одного мономера полимеров различного строения и с различными физич. свойствами.

В лаборатории П. получают полимеризацией сухого М. в циклогексане в присутствии каталитич. системы AlR_3 (или тетрадециллитийалюминий) — $TiCl_4$. К полученному П. добавляют спирт, отфильтровывают, промывают спиртом и сушат. Активность катализатора можно повысить введением олефина C_2 или C_3 в количестве менее 1% от М.

Пока П. в промышленном масштабе не производится. Из П. можно формовать пленки и волокна, ориентирующиеся при растяжении (250—300°С). Др. возможные области использования аналогичны применению полипропилена, поли-4-метилпентена-1, но темп-ры эксплуатации П. существенно выше (~ 200°С). Однако изделия из П. характеризуются высокой хрупкостью. Перспективны работы в области синтеза П. с меньшей степенью кристалличности, сополимеризации М. с др. α -олефинами, изомеризационной полимеризации М., а также в области разработки ударопрочных композиций на основе П., характеризующихся высокими физико-механич. свойствами.

Лит.: Natta G., *Angew. Chem.*, 68, № 12, 393 (1956); Сёренсон У., Кемпбелл Т., *Препаративные методы химии полимеров*, пер. с англ., М., 1963, с. 254; Бердникова М. П., Киссин Ю. В., Чирков Н. М., *Высокомолекуляр. соед.*, 5, № 1, 63 (1963); Quinn R. G., *Sprague & B. S.*, *J. Polymer Sci.*, pt A2, 8, № 11, 1971 (1970).

К. С. Минскер.

МЕТИЛВИНИЛПИРИДИНОВЫЕ КАУЧУКИ — см.

Винилпиридиновые каучуки.

МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПОЛИМЕРЫ [poly(methyl methacrylate), Polymethylmethakrylat, polyméthacrylate de méthyle].

Метилметакрилат (метиловый эфир метакриловой к-ты) $CH_2=C(CH_3)-COOCH_3$ (М.).

Свойства. М. — бесцветная прозрачная жидкость. Ниже приведены нек-рые свойства М.:

Плотность при 20°С, г/см ³	0,9430
Показатель преломления n_D^{20}	1,4146
Вязкость при 20°С, <i>мн.сек/м²</i> , или <i>спз</i>	0,6322
Темп-ра плавления, °С	-48,2
Темп-ра кипения, °С	100,6
Уд. теплоемкость при 20°С, <i>кдж/(кг·К)</i> [<i>кал/(г·°С)</i>]	1,88 ± 0,008 [0,45 ± 0,002]
Скрытая теплота испарения, <i>кдж/моль</i> (<i>ккал/моль</i>)	38,2 (9,1)
Теплота полимеризации, <i>кдж/моль</i> (<i>ккал/моль</i>)	54,6 (13,0)
Темп-ра воспламенения, °С	10
Пределы взрывоопасных концентраций в смесях с воздухом при 25°С, % (по объему)	2,12—12,5

М. неограниченно растворим в обычных органич. растворителях, кроме этиленгликоля и глицерина. Растворимость М. в 100 г воды $1,72 \pm 0,06$ г (10°С), $1,59 \pm 0,06$ г (20°С); растворимость воды в 100 г М. $0,99 \pm 0,001$ г (10°С), $0,15 \pm 0,02$ г (20°С). М. обра-

зует азеотропные смеси с водой и метиловым спиртом, кипящие соответственно при 83°С (14% воды) и при 64,2°С (84,5% метанола). М. обладает общеядовитым и наркотич. действием; пары его раздражают слизистые оболочки глаз; предельно допустимая концентрация паров в воздухе 0,05 мг/л.

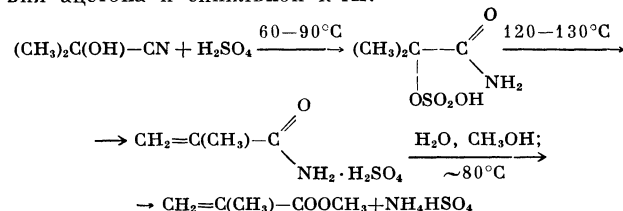
Химич. свойства М. обусловлены наличием сложноэфирной группы и этиленовой связи, сопряженной с карбоксильной группой. М. гидролизуется как в кислой, так и в щелочной среде с образованием соответственно метакриловой к-ты и ее соли. При нагревании М. с органич. к-тами (предпочтительно с муравьиной) в присутствии нелетучих минеральных к-т образуется метакриловая к-та и метиловый эфир органич. к-ты. При нагревании М. с каким-либо безводным спиртом, взятым в избытке, в присутствии сильных к-т (напр., серной либо ароматич. сульфокислоты) или алкогюлятов происходит перэтерификация. Этот процесс используют в технике для получения ряда др. эфиров метакриловой к-ты.

По двойной связи М. количественно присоединяются водород (катализатор — палладий на поливиниловом спирте), хлор, бромистый водород, хлорноватистая к-та, соли двухвалентной ртути (не количественно). В присутствии сильных оснований (напр., алкогюлятов или гидроокиси триметилбензиламмония) к М. присоединяются многие соединения с подвижным атомом водорода, напр. меркаптаны, тиофенолы, первичные и вторичные алифатич. нитросоединения (в ациформе), цианистый водород (в присутствии цианистого калия), производные β -кетокислот. М. может быть использован в качестве диенофила в *диеновом синтезе* циклич. соединений. М. легко полимеризуется и сополимеризуется (табл. 1) под действием свободных радикалов и анионных катализаторов.

Таблица 1. Константы сополимеризации метилметакрилата (r_1) с различными мономерами (r_2)

Мономер	r_1	r_2	Темп-ра, °С
Акриловая к-та	1,25	0,225	70
Акрилонитрил	1,35	0,18	60
Бутадиен	0,25	0,75	90
Винилацетат	20,0	0,015	60
Винилиденхлорид	2,53	0,24	60
Винилхлорид	10,0	0,1	70
Метилакрилат	0,3	1,5	65
Старол	0,46	0,52	60

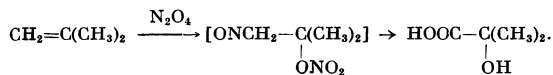
Получение. М. может быть получен этерификацией метакриловой к-ты, дегидрогалогенированием метиловых эфиров α - или β -галогенизомаэляной к-ты, дегидратацией эфиров α - или β -оксиизомаэляной к-ты, при действии метанола и фосфорного ангидрида на безводную α -оксиизомаэляную к-ту в среде сухого хлороформа. В большинстве европейских стран (в том числе в СССР) М. получают в пром-сти из α -оксиизобутиронитрила (ацетонциангидрина) — продукта взаимодействия ацетона и синильной к-ты:



Образующийся мономер отгоняют с водяным паром, промывают и ректифицируют. Выход ок. 90%. Основные примеси: вода, метанол, метакриловая к-та, метиловый эфир α -оксиизомаэляной к-ты. Процесс м. б. осуществлен как периодически, так и непрерывно.

В др. варианте синтеза М. из ацетонциангидрина (США) при дегидратации вместо метакриламида получают метакрилонитрил, при взаимодействии к-рого с метанолом в присутствии серной к-ты образуется М. (подобно синтезу акрилатов из акрилонитрила); выход 83% по ацетону. Для промышленного синтеза М. можно использовать также метакрилонитрил, получаемый окислительным аммонолизом изобутилена.

В США разработан промышленный способ получения М. в две стадии. Изобутилен или смесь его с бутанами окисляют четырехокисью азота в жидкой фазе при 0—5 °С до α -оксизомаляной к-ты (выход 80—86% по изобутилену):

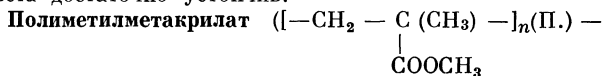


При окислении образуется также нек-рое количество ацетона и уксусной к-ты. После обработки реакционной массы насыщенным р-ром мочевины или сульфаминовой к-ты (для удаления следов азотистых соединений) α -оксизомаляную к-ту подвергают одновременно дегидратации (H_2SO_4) и этерификации (метилловый спирт в дихлорэтано) при темп-ре не выше 50 °С.

В Японии и ряде других стран разрабатывается процесс получения М. путем окисления изобутилена в газовой фазе кислородом воздуха на твердом катализаторе.

Выпускаемый продукт должен содержать основного вещества 99,8—99,9%. Допустимое содержание примесей: воды 0,05%, метакриловой к-ты 0,005% и остальных (ацетона, метанола метилакрилата, метил- α -оксизобутирата) не более 0,15%. Степень чистоты М. определяют газовой хроматографией, химич. методами — содержание воды (по методу Фишера), к-ты (нейтрализацией), перекисных соединений (иодометрич. методом) и наличие двойной связи (каталитич. гидрированием или бромированием бромид-броматной смесью).

Для предотвращения полимеризации в процессе синтеза и при хранении М. ингибируют, чаще всего гидрохиноном (0,01—0,05% по массе) или его монометилловым эфиром. Содержание в М. ингибитора определяют методом колориметрии или полярографии. Мономер перед полимеризацией обычно освобождают от ингибитора промывкой сначала 2—5%-ным щелочным р-ром (в случае гидрохинона), а затем водой с последующим высушиванием или ректификацией. Для воспроизводимости результатов по полимеризации необходима тщательная очистка мономера; не содержащий примесей М. в отсутствие воздуха и действия света достаточно устойчив.



линейный термопластичный полимер.

Свойства. В зависимости от условий полимеризации П. может быть атактическим, синдиотактическим, изотактическим, а также стереоблоксополимером изо- и синдиоструктуры. Получаемый в пром-сти П. — аморфный атактич. полимер, в макромолекулах к-рого ок. 80% мономерных звеньев входит в синдиотактич. последовательности [образование синдиотактич. структуры характеризуется меньшей энергией активации, чем изотактической; разница в значениях энтальпии активации составляет ок. 4,19 кдж/моль (ок. 1 ккал/моль)].

Мол. масса П. может достигать нескольких млн. (для полимера, полученного в массе под действием УФ-света); плотность 1,19 г/см³, показатель преломления n_D^{20} 1,492. Зависимость между мол. массой М и характеристич. вязкостью $[\eta]$ выражается ур-нием $[\eta] = K \cdot M^a$ (табл. 2).

Таблица 2. Значения констант в уравнении $[\eta] = K \cdot M^a$

Метод определения мол. массы	Растворитель и темп-ра	K	a
Светорассеяние	Метилэтилкетон (20 °С)	0,68 · 10 ⁻⁴	0,72
Светорассеяние	Хлороформ (20 °С)	0,48 · 10 ⁻⁴	0,80
Светорассеяние	Толуол (20 °С)	0,71 · 10 ⁻⁴	0,73
Осмометрия	Бензол (25 °С)	0,75 · 10 ⁻⁴	0,76
Осмометрия	Хлороформ (20 °С)	0,63 · 10 ⁻⁴	0,80
Осмометрия	Ацетон (30 °С)	0,77 · 10 ⁻⁴	0,70
Седиментация	Бензол (20 °С)	0,84 · 10 ⁻⁴	0,73

П. растворяется в собственном мономере и др. сложных эфирах, ароматич. и галогензамещенных углеводородах, кетонах, муравьиной и ледяной уксусной к-тах, образуя очень вязкие р-ры (вязкость 10%-ного р-ра блочного П. в органич. растворителе 10⁵—10⁶ мн·сек/м², или *спз*). П. не растворим в воде, спиртах, алифатич. углеводородах и простых эфирах; устойчив к действию разб. щелочей и к-т. Для полного омыления водным р-ром щелочи П. необходимо нагреть до темп-ры не ниже 200 °С (заметный гидролиз начинается только при 160 °С). Конц. серной к-той при 25 °С за 6 ч П. гидролизуется на 52%, при 75 °С менее чем за 1 ч — полностью. Он подвергается ацидизиру водным р-ром уксусной к-ты в присутствии *n*-толуол-сульфокислоты с образованием полиметакриловой к-ты и метилацетата. П. физиологически безвреден и стоек к биологич. средам.

П., получаемый радикальной полимеризацией в массе (т. наз. *органическое стекло*), — бесцветный прозрачный полимер, обладающий высокой проникаемостью для лучей видимого и УФ-света, высокой атмосферостойкостью, хорошими физико-механич. и электроизоляционными свойствами.

При нагревании выше 120 °С П. размягчается, переходит в высокоэластич. состояние и легко формируется; выше 200 °С начинается заметная деполимеризация П., к-рая с достаточной скоростью протекает при темп-рах выше 300 °С. Практически полностью П. может быть деполимеризован при 300—400 °С в вакууме (66,7—266,6 н/м², или 0,5—2 мм рт. ст.). В пром-сти деполимеризацией отходов П. получают мономер.

Стереорегулярные П. — кристаллизующиеся полимеры с более высокой плотностью (табл. 3) и повышенной стойкостью к действию растворителей, чем атактические П.

Таблица 3. Нек-рые свойства стереорегулярных полиметилметакрилатов, полученных в присутствии литийорганических катализаторов

Полимер	Темп-ра стеклования, °С	Темп-ра плавления, °С	Плотность при 30 °С (для аморфизованного полимера), г/см ³
Синдиотактический . . .	115	200	1,19
Изотактический	45	160	1,22
Стереоблоксополимер . .	60—95	170	1,20—1,22

Изотактич. П. кристаллизуется легче синдиотактического. Кристалличность дополнительно повышают термообработкой или набуханием полимера в ксилоле, диэтиловом эфире, метаноле или гептаноне-4. Стереоблоксополимеры характеризуются низкой степенью кристалличности; при термообработке или набухании они полностью аморфизуются. Химич. поведение различных стереорегулярных модификаций П. также различно. Напр., скорость щелочного гидролиза снижается в ряду: изотактический > стереоблочный > синдиотактический.

Получение. В пром-сти П. получают преимущественно свободнорадикальной полимеризацией М.

при умеренных темп-рах. Инициаторами служат органич. и неорганич. перекиси (перекиси бензоила, лаурила, персульфат калия), азо-бис-изобутиронитрил и нек-рые окислительно-восстановительные системы (напр., перекись бензоила с третичными аминами или с диметиланилином, персульфат аммония с гидросульфитом натрия). Полимеризацию М. можно осуществлять в массе (блоке), суспензии, эмульсии или в р-ре. В пром-сти наибольшее распространение получили блочный и суспензионный методы. При блочной полимеризации конфигурация полимеризационной формы предопределяет конфигурацию получаемого П. (подробно об этом методе см. *Органическое стекло*).

Суспензионную («бисерную») полимеризацию М. осуществляют в водной среде в реакторах, снабженных лопаственными или турбинными мешалками. Получаемый полимер имеет вид прозрачных шариков, размеры к-рых (от $1 \cdot 10^{-3}$ до нескольких м.м) зависят от интенсивности перемешивания, природы и количества стабилизатора суспензии. В качестве стабилизаторов суспензии используют желатину, водорастворимый крахмал, соли полиакриловой и метакриловой к-ты, полиметакрилатом, поливиниловый спирт, а также неорганич. порошкообразные диспергаторы (напр., каолин, осажденный карбонат магния, гидроокись алюминия). Инициаторами служат растворимые в мономере перекиси (гл. обр. перекись бензоила). Средняя мол. масса (80 000—120 000) суспензионного П. ниже, чем у блочного. Для снижения мол. массы П. используют растворимые в мономере алифатич. меркаптаны (регуляторы мол. массы). Суспензионным способом чаще всего получают сополимеры М. с небольшим количеством (менее 10%) низших акриловых эфиров, стирола или винилацетата, а также П., пластифицированный дибutilфталатом. Полученные продукты различаются по темп-рам размягчения и вязкостям расплава.

Константы скорости роста (k_p) и обрыва ($k_o \cdot 10^{-7}$) цепи при радикальной полимеризации М. в массе составляют соответственно [$л/моль \cdot сек$]: $0^\circ C - 41,6$ и $0,26$; $23,6^\circ C - 310$ и $6,6$; $30^\circ C - 143$ и $0,61$; $35,9^\circ C - 410$ и $6,8$; $50,5^\circ C - 580$ и $6,9$. Обрыв цепи происходит как диспропорционированием, так и рекомбинацией. Соотношения $k_{диспр}/k_{рекомб}$ составляют $1,5$ ($0^\circ C$), $2,13$ ($25^\circ C$), $5,75$ ($60^\circ C$). Добавление в реакционную систему комплексообразователей типа $ZnCl_2$, $AlCl_3$ и др. приводит к повышению k_p и резкому снижению k_o . Этот прием м. б. использован для управления процессами радикальной полимеризации и сополимеризации М.

При глубине превращения ок. 20% наступает существенное возрастание скорости полимеризации вследствие *гель-эффекта*. В процессе полимеризации в массе при достижении гелевой точки значительно возрастает вязкость, резко повышается темп-ра и при плохом отводе тепла может произойти взрыв. Поэтому при полимеризации в массе требуется строго соблюдать темп-рный режим процесса. При суспензионной полимеризации обеспечивается хороший отвод тепла.

Полимеризацией и сополимеризацией М. в эмульсии и в р-ре получают композиции, используемые для приготовления лаков (см. *Полиакриловые лаки и эмали*) и в качестве пропитывающих составов. Поскольку эмульсионный П. обладает пленкообразующими свойствами только при содержании 40—50% дибutilфталата, акриловые латексы либо содержат пластификатор, либо чаще всего представляют собой дисперсии сополимеров М. с этил- или бутилакрилатом и небольшим количеством метакриловой к-ты. Эмульсионную полимеризацию проводят обычно в присутствии водорастворимых перекисей или окислительно-восстановительных инициаторов (напр., персульфата аммония и гидросульфита натрия). В зависимости от требований, пред-

являемых к получаемой дисперсии, в качестве эмульгатора используют сульфаты жирных спиртов, алкили или арилсульфонаты, соли жирных к-т, продукты конденсации алкилфенолов с окисью этилена и др.; регуляторами мол. массы служат меркаптаны. Для полимеризации М. в р-ре используют этилацетат, толуол, ксилол и ряд др. растворителей. Значение мол. массы П. зависит от типа растворителя, концентраций М. и инициатора, а также от темп-ры реакции. Константы передачи цепи на нек-рые растворители в процессе полимеризации М. при $80^\circ C$ приведены ниже:

Бензол	$0,075 \cdot 10^{-4}$	Хлороформ	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Циклогексанон	$0,10 \cdot 10^{-4}$	Четыреххлористый углерод	$2,39 \cdot 10^{-4}$
Толуол	$0,52 \cdot 10^{-4}$	Тетрабромметан	$3300 \cdot 10^{-4}$
Этилбензол	$1,35 \cdot 10^{-4}$	Хлорбензол	$0,2 \cdot 10^{-4}$
Изопропилбензол	$1,90 \cdot 10^{-4}$		

Любым из рассмотренных выше методов получают сополимеры М. с акрилатами, метакрилатами или др. виниловыми мономерами (стиролом, α -метилстиролом, акрилонитрилом, винилацетатом). Так, сополимеризацией М. и акрилонитрила в массе получают сополимер, отличающийся высокой ударной вязкостью и эластичностью (см. *Акрилонитрила сополимеры*).

Сополимеризацией М. с небольшими количествами полифункциональных соединений (напр., с гликольдиметакрилатом, ангидридом метакриловой к-ты, триаллилциануратом и др.) получают сшитый полимер, к-рый не растворяется в обычных растворителях и не размягчается при темп-рах до $200^\circ C$.

Синдиотактич. кристаллизующийся П. получают полимеризацией М.: а) в присутствии инициаторов свободнорадикального типа (УФ-свет, бензоин) в полярных растворителях или в массе при низких темп-рах (напр., при $-40^\circ C$); б) в присутствии анионных катализаторов (алкоголятов или металлорганич. соединений щелочных металлов, соединений Гриньяра) в сильнополярных средах (напр., в тетрагидрофуране, гликольдиметилевоом эфире, аммиаке) при темп-рах ок. $-60^\circ C$. Изотактич. П. получают анионной полимеризацией М. в неполярных растворителях (в толуоле, гексане, гептане или др.), напр. в присутствии 9-флуорениллития или бутиллития как катализатора в толуоле в темп-рном интервале от -60 до $-70^\circ C$ либо в присутствии реактива Гриньяра в толуоле с добавкой бромистого магния при $0^\circ C$. В смесях полярного и неполярного растворителей образуются стереоблоксополимеры.

Применение и переработка. Пром-стью П. поставляется гл. обр. в виде листового *органического стекла*. В качестве конструкционного материала П. применяют в лазерной технике.

Суспензионный П., получаемый в виде порошка, предварительно гранулируется на экструзионных машинах. Гранулированный П. перерабатывают прессованием, литьем под давлением или экструзией. Суспензионные полимеры используют в автомобильной пром-сти (задние фонари, подфарники, шкалы, световые отражатели и др.), в приборостроении (линзы, призмы, шкалы), для изготовления изделий широкого потребления (посуда, пуговицы и др.) и канцелярских принадлежностей. Экструдированные из суспензионных полимеров и сополимеров листы используются для изготовления светотехнич. изделий (напр., рассеивателей света для светильников), вывесок и т. п.

Суспензионный П. с размером частиц $0,05-0,15$ м.м или высушенный эмульсионный П. применяют для изготовления самоотверждающихся пластмасс (55—60% П., 35—40% мономера, содержащего инициатор, с добавкой красителя). Эти пластмассы используются в произ-ве зубных протезов, для изготовления штампов, литейных моделей, абразивного инструмента.

Акриловые дисперсии и полимеры, полученные в р-ре, используются как лаки для кузовов автомо-

билей, для отделки тканей, волокон, бумаги, кож и т. д. В качестве клея для склеивания органического стекла используют мономерно-полимерную смесь или 20—30%-ные р-ры П. (см. Полиакриловые клеи).

За рубежом блочный П. производится под названиями: плексиглас (США, ФРГ, Франция), перспекс (Великобритания), кларекс (Япония), леофлекс (Швейцария) и др.; суспензионный — лясайт (США), диакон (Великобритания), плексигум (ФРГ), ведрил (Италия); сополимер М. с акрилонитрилом — плексидур (ФРГ), имплекс (США).

Стереорегулярные полимеры М. не нашли пока широкого практич. применения, хотя в Англии и США выпускается изотактич. П. под названием кристакрил, к-рый отличается от обычного П. высокой ударной вязкостью (30—40 кдж/м², или кгс·см/см²) и устойчивостью к действию растворителей.

Лит.: Rauch-Puntigam H., Völker Th., Acryl- und Methacrylverbindungen, В. [u. a.], 1967 (Chemie, Physik und Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen, Bd 9); Марек О., Томка М., Акриловые полимеры, пер. с чеш., М., 1966; Encyclopedia of polymer science and technology, v. 1, N. Y.—[a. o.], 1964; Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, 2 изд., М.—Л., 1966; Хувинк Р., Ставерман А. [сост.], Химия и технология полимеров, пер. с нем., т. 2, М.—Л., 1965; Modern plastics, 46, № 5, 20—21 (1969); № 9, 25 (1969); Дебский В., Полиметилметакрилат, пер. с польск., М., 1972. Е. М. Лукина.

4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1 ПОЛИМЕРЫ (polymethylpentene, Polymethylpenten, polyméthylpentène).

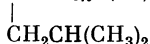
4-Метилпентен-1 CH₂=CH—CH₂—CH(CH₃)₂ (М.) — бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость; т. кип. 53,6—53,9 °С, плотность 0,66370 г/см³ (20 °С), n_D²⁰ 1,38267, темп-ра плавления —156,63 °С, давление насыщенных паров (в кн/м², или в мм рт. ст.): 29,47, или 221,03, (20 °С), 43,88, или 329,15, (30 °С), 89,34, или 670,13, (50 °С), ΔH⁰_{298,16} —48855,5 дж/моль (—11660 кал/моль), С_p^{298,16} 126,67 дж/(моль·К) [30,23 кал/(моль·°С)], S⁰_{298,16} 368,26 дж/(моль·К) [87,89 кал/(моль·°С)], вязкость при 20 °С 0,288 мн·сек/м², или спз соответственно.

М. обладает химич. свойствами, характерными для алкенов: вступает в реакции присоединения по двойной связи, замещения в алильном положении, комплексообразования с переходными металлами, окисления, полимеризации и сополимеризации с др. α-олефинами и т. д.

М. получают димеризацией пропилена при темп-рах 150—200 °С, давлении 3—10 Мн/м² (30—100 кгс/см²) и большом времени контакта. В качестве катализатора используют дисперсии щелочных металлов (Na, K, Rb, Cs) в углеводородных средах [белое масло, содержащее 0,2% (по массе) олеиновой к-ты]. Для уменьшения индукционного периода к катализатору часто добавляют в качестве промоторов алкилфенолы, эфиры, алкилгалогениды.

В результате димеризации пропилена непрерывным способом при 140 °С, давлении 10 Мн/м² (100 кгс/см²) и объемной скорости 0,7 ч⁻¹ на катализаторе Na/K₂CO₃ образуется смесь различных соединений, содержащая 85% 4-метилпентена-1. М. выделяют ректификацией (на колонне со 100 теоретич. тарелками получают дистиллат, содержащий 99,9% М.). Допустимое содержание примесей в М. (не выше): вода 0,001%, апетиленовые + аллены 0,02%, O₂ 0,0005% (по массе).

Поли-4-метилпентен-1 [—CH₂—CH—]_n (П.).



Свойства. П. — прозрачный кристаллизующийся термопластичный полимер (конформация цепи в кристаллическом состоянии 7₂-спираль; период идентичности 1,385 нм, или 13,85 Å, по рентгеноструктурным данным). П. устойчив к действию (6 мес, 20 °С) воды,

насыщенных р-ров солей, конц. соляной и серной к-т, разб. азотной, хромовой и уксусной к-т, разб. р-ров щелочей, а также масел, спиртов, фенолов, диалкилфталатов и др. Не устойчив к воздействию бензола, хлорбензола и многих др. ароматич. углеводородов, алкилацетатов, четыреххлористого углерода и др. веществ. П. более прозрачен и термостоек, чем полиэтилен и полипропилен. При длительном нагревании выше 280 °С П. подвергается деструкции, сопровождающейся резким снижением мол. массы (в 2,5—3 раза за 8 ч). П. легко окисляется, поэтому его не рекомендуют для эксплуатации на воздухе; в полученный П. обязательно вводят стабилизаторы, напр. алкилзамещенные фенолы или диоксидифенилсульфиды, органич. фосфиты, азометины.

П. характеризуется хорошими физико-механич. и электроизоляционными свойствами. Ниже приведены некоторые его свойства:

Плотность при 20 °С, г/см ³	0,83
Насыпная масса, г/л	200—340
Прозрачность, %	90
Темп-ра плавления кристаллов, °С	230—240
Прочность при растяжении со скоростью 50%/мин, Мн/м ² (кгс/см ²)	
—20 °С	выше 50 (500)
—20 °С	28 (280)
100 °С	7 (70)
Относительное удлинение, %	5—15
Модуль упругости при 0,2%-ном удлинении (20 °С), Мн/м ² (кгс/см ²)	1000—1400 (10 000—14 000)
Твердость по Роквеллу	67—74
Теплостойкость по Вика, °С	160—180
Темп-рный коэфф. линейного расширения, °С ⁻¹	11,7·10 ⁻⁵
Теплопроводность	
вт/(м·К)	0,167
кал/(см·сек·°С)	4,0·10 ⁻⁴
Уд. теплоемкость	
кдж/(кг·К)	2,18
кал/(г·°С)	0,52
Водопоглощение за 24 ч, %	0,01
Усадка в форме, %	1—3
Диэлектрич. проницаемость при 25 °С и 10 ² —10 ⁶ гц	2,12
Уд. объемное электрич. сопротивление, Том·м (ом·см)	более 10 ² (более 10 ¹⁶)

Газо- и паропроницаемость у П. несколько выше, чем у полипропилена и полиэтилена.

Получение. В пром-сти П. получают полимеризацией М. в присутствии катализаторов Циглера — Натта. Реакцию осуществляют в *n*-гептане или др. насыщенных углеводородах при темп-ре до 80 °С в течение 2—5 ч. Схема получения типична для этих процессов (см. Пропилен полимеры, Этилен полимеры). П. получают в виде порошка белого цвета. В пром-сти мол. массу получаемого П. регулируют введением в реакционную систему агентов передачи цепи (напр., H₂).

В лаборатории П. получают полимеризацией сухого М. в циклогексановом р-ре в инертной атмосфере. Катализатором служит AlR₃ (или тетрадиалитий-алюминий) — TiCl₄. К полученному П. добавляют спирт, отфильтровывают, промывают спиртом и сушат.

При сополимеризации М. в сложных смесях метилпентенов, метилбутенов или с изобутиленом под действием кислотных катализаторов (AlCl₃) получают жидкие или вязкотекучие продукты неопределенного строения, используемые в качестве специальных электроизоляторов или добавок к смазочным маслам (темп-ра полимеризации от —20 до —60 °С). Сополимеры М. с *n*-гексеном отличаются ударопрочностью и эластичностью. При сополимеризации М. с 10—25% гексена-1 или с др. линейными α-олефинами образуются плавящиеся при высокой темп-ре продукты, причем темп-ра плавления зависит от содержания мономера, напр. при его содержании в П. 10—12% темп-ра плавления сополимера 200 °С. Сополимеры хорошо растворимы в циклогексане, хлороформе, хлорбензоле и т. п.,

в к-рых растворимость гомополимера П. незначительна. При введении в сополимеризацию дивинилбензола образуется тройной сополимер, растворимый при обычной темп-ре в перечисленных выше растворителях. При нагревании (225 °С) он легко структурируется с образованием нерастворимого полимера.

Переработка и применение. П. легко перерабатывается всеми известными для термопластов методами (экструзия, литье под давлением и др.). Оптимальная область темп-р переработки 260—320 °С: прессование и экструзию осуществляют при 260—270 °С (давление в головке 2—3 Мн/м², или 20—30 кгс/см²), литье — при 260—300 °С. Особенность переработки П. — высокая темп-ра переработки, но и резкая зависимость вязкости расплава от темп-ры.

П. применяется для изготовления медицинского мерного оборудования, способного переносить неоднократную стерилизацию до 160 °С; печатных схем в электро- и радиотехнике; осветительной арматуры в автомобильной пром-сти; изделий светотехники (плафоны, светильники); различных емкостей. Перспективные работы в области совершенствования производства М. и П., сополимеризации М. с др. α-олефинами и разработки композиций, характеризующихся стойкостью к химич. и энергетич. воздействиям.

П. производится в Великобритании с 1968 под торговым названием TRX в количестве 2—3 тыс. т в год. В ближайшие годы производство П. должно возрасти.

Lum.: Penfold R. C., Brit. Plast., 38, № 4, 213 (1965); Hambling J. K., Northcott R. P., Rubb. Plast. Age, 49, № 3, 224, 225, 227, 170, 171, 173 (1968); Пластмассы, № 10, 70 (1968); Visser P. J., Metaal en Kunststof, 6, № 31, 1438 (1968); Burfield D. R., McKenzie I. D., Tait P. J. T., Polymer, 13, № 7, 302, 307, 315, 321 (1972).
К. С. Минскер.

МЕТИЛСТИРОЛОВ ПОЛИМЕРЫ — см. Стирола производных полимеров.

МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА (methyl cellulose, Methylcellulose, méthylcellulose) — простой метиловый эфир целлюлозы [C₆H₇O₂(OH)_{3-x}(OCH₃)_x]_n.

Физич. свойства. М. — твердое вещество белого цвета без запаха и вкуса. Предельное содержание метоксильных групп в макромолекуле М. 45,6%, что соответствует γ = 300 (γ — число замещенных гидроксильных групп в 100 элементарных звеньях макромолекулы целлюлозы).

М. со степенью замещения γ = 140—200 (содержание метоксильных групп 24—33%) имеет наибольшее технич. значение; плотность 1,29—1,31 г/см³ (20 °С); насыпная масса 0,3—0,5 г/см³; плавится с разложением при 290—305 °С. Водопоглощение М. при 25 °С и относительной влажности воздуха 50, 75 и 100% составляет соответственно 3—5, 11 и 40—50%.

М. растворима в холодной воде, бензиловом спирте, этиленхлоргидрине, пиридине, метилсалицилате, муравьиной, молочной и ледяной уксусной к-тах, анилине,

Вязкость 2%-ного р-ра метилцеллюлозы (I) и ее характеристическая вязкость в воде (II) при различной степени полимеризации продукта

Степень полимеризации	I* мл · сек/м ² , или спз	II*, дл/г
70	10	1,40
110	40	2,05
140	100	2,65
220	400	3,90
340	1500	5,70
460	4000	7,50
580	8000	9,30
650	15000	11,00
750	19000	12,00

* При 20 °С.

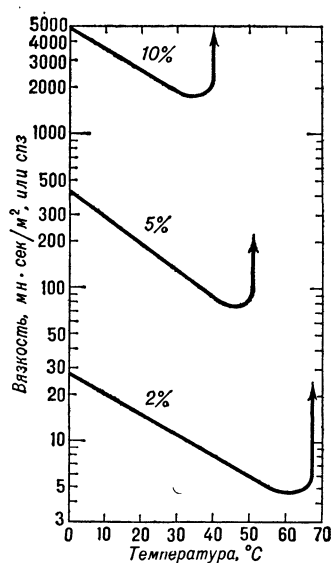
в смесях низших спиртов с водой, при нагревании — в гликолях, глицерине, полигликолях, глицерине, полигликолях и их эфирах, этаноламе; нерастворима в горячей воде. М. совмещается с др. водорастворимыми эфирами целлюлозы, с природными водорастворимыми полимерами и поливиниловым спиртом. При набухании в воде объем М. увеличивается в 40 раз. Макромолекулы М. даже в разб. водных р-рах склонны к сильной агрегации. Водные р-ры М. стабильны при pH 2—12; их охлаждение способству-

ет повышению растворимости М. Конц. р-ры М. псевдопластичны и почти не обладают тиксотропными свойствами. Примерные соотношения между вязкостью водных р-ров М. и степенью полимеризации приведены в таблице.

Зависимость между характеристик. вязкостью [η] в дл/г водных р-ров М. при 20 °С и ее мол. массой М выражается соотношением: [η] = 2,8 · 10⁻³ M^{0,63}, которое справедливо для мол. масс 20 000—300 000.

Водные р-ры М., в отличие от р-ров др. водо-

Зависимость вязкости водных р-ров метилцеллюлозы различной концентрации от темп-ры.



растворимых полимеров, при нагревании в интервале 35—56 °С желатинизируются; при понижении темп-ры ниже темп-ры желатинизации гель разрушается. Чем выше концентрация р-ра и степень полимеризации полимера, тем ниже темп-ра желатинизации (см. рис.). Добавка мочевины к водным р-рам М. повышает темп-ру желатинизации, добавка же определенных количеств солей, а также танина и фенолов приводит к выделению М. из р-ра и понижению темп-ры желатинизации.

В водных р-рах М. обладает хорошими поверхностно-активными свойствами. Ниже приведены свойства водных р-ров М., содержащей 30% метоксильных групп:

Плотность при 20 °С, г/см ³	
1%-ный р-р	1,0012
5%-ный р-р	1,0017
10%-ный р-р	1,0245
Показатель преломления (2%-ный р-р) n _D ²⁰	1,336
Парциальный уд. объем*, см ³ /г (1 см ³ /г = 10 ⁻³ м ³ /кг)	0,70—0,74
Уд. теплоемкость (10—25%-ный р-р, 20—90 °С), кДж/(кг · К) [кал/(г · °С)]	3,9 ± 0,2 [0,93 ± 0,05]
Поверхностное натяжение (25 °С, 0,001—1%-ный р-р), мН/м, или дин/см	19—23
Межфазное натяжение (парафиновое масло, 25 °С, 0,001—1%-ный р-р), мН/м, или дин/см	47—58
pH	5—7
Темп-ра замерзания (2%-ный р-р), °С	0

* Парциальный уд. объем зависит от содержания метоксильных групп: v = 0,560 + 0,00542 · [OCH₃]; [OCH₃] в %.

Свойства неластифицированных пленок из водорастворимой М.:

Плотность при 20 °С, г/см ³	1,39
Показатель преломления n _D ²⁰	1,49
Прочность при растяжении (24 °С, относительная влажность воздуха 50%), Мн/м ² (кгс/см ²)	60—80 (600—800)
Относительное удлинение (24 °С, относительная влажность воздуха 50%), %	10—15
Число двойных изгибов пленки толщиной 2 мм до разрушения с нагрузкой 10 н (1 кгс) без нагрузки	12 000 32 000
Проницаемость для водяных паров (37,8 °С, относительная влажность воздуха 90—100%) за 24 ч, кг · м/м ² (г · мм/см ²)	1,04 · 10 ⁻³ (0,104)

Проницаемость для кислорода (24°C) за 24 ч, $\text{м}^3 \cdot \text{м} / \text{м}^2 (\text{см}^3 \cdot \text{мм} / \text{см}^2)$	$0,4 \cdot 10^{-6}$ (0,04)
Пропускание УФ-лучей пленкой толщиной 2 мм при различных длинах волн, %	
400 мкм	54,6
290 мкм	49,0
210 мкм	25,7

Введение в макромолекулу М. этоксильных, оксиэтильных и оксипропильных групп повышает ее термостабильность, темп-ру желатинизации водных р-ров, совместимость с органич. растворителями и солями.

М. — легковоспламеняющееся и взрывоопасное вещество; темп-ра воспламенения 360 °С, нижний предел взрываемости 30 г/м³.

М. фракционируют из водных р-ров дробным осаждением насыщенными р-рами солей (напр., Na_2SO_4) и ацетоном, а также дробным растворением в системах вода — спирт, вода — ацетон.

М. с о с т е п е н ь ю з а м е щ е н и я $\gamma = 10-110$ (содержание метоксильных групп 2—19%) растворима в 2—8%-ных р-рах едкого натра, нерастворима в воде и органич. растворителях. Прочность при растяжении пленок из такой М. 72—114 $\text{Мн}/\text{м}^2$ (720—1140 $\text{кгс}/\text{см}^2$); относительное удлинение 18—20%. Степень полимеризации для указанной М. может быть определена по ф-ле Штаудингера $\eta_{\text{уд}} = K_m \bar{P}$, где \bar{P} — степень полимеризации; $\eta_{\text{уд}}$ — уд. вязкость р-ра; K_m — постоянная, равная $7 \cdot 10^{-4}$ для щелочных р-ров и $11 \cdot 10^{-4}$ для ацетоновых р-ров полностью пронитрованной М.

М. с о с т е п е н ь ю з а м е щ е н и я $\gamma = 240-280$ (содержание метоксильных групп 37—43%) растворима в полярных органич. растворителях и смесях спиртов с ароматич. углеводородами, нерастворима в р-рах щелочей; частично набухает в воде.

М е т и л о к с и п р о п и л ц е л л ю л о з а — твердое вещество белого цвета, по физич. и химич. свойствам близкое к М. Промышленный продукт выпускается с $\gamma = 140-170$ по метоксильным и $\gamma = 10-25$ по оксипропильным группам; т. пл. 240—260 °С; темп-ра желатинизации водных р-ров 65—90 °С. С повышением содержания оксипропильных групп снижается темп-ра плавления, возрастают темп-ра желатинизации водных р-ров, совместимость с органич. растворителями и солями.

М е т и л о к с и э т и л ц е л л ю л о з а — твердое вещество белого цвета, аналогичное по физич. и химич. свойствам М. Промышленный продукт выпускается с $\gamma = 150$ по метоксильным и $\gamma = 12$ по оксиэтильным группам.

М е т и л э т и л ц е л л ю л о з а — твердое вещество белого цвета с $\gamma = 40$ по метоксильным и $\gamma = 90$ по этоксильным группам; темп-ра желатинизации водных р-ров 60 °С.

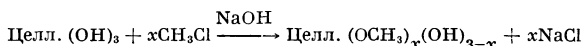
Химич. свойства. Метоксильные группы в М. устойчивы к действию щелочей и большинства к-т; отщепление происходит при обработке М. иодистоводородной к-той (см. раздел «Анализ») или металл. натрием, растворенным в жидком аммиаке. В р-рах минеральных к-т М. подвергается гидролитич. деструкции по гликозидным связям с сохранением метоксильных групп. В щелочных р-рах М. стабильна в отсутствие кислорода; на воздухе происходит ее деструкция, к-рая ускоряется в присутствии соединений кобальта и марганца. Продукты с $\gamma = 200$ устойчивы к действию микроорганизмов, пленки из М. — к УФ-излучению, действию любых масел и большинства органич. растворителей.

При взаимодействии М. с алкилирующими реагентами получены различные выпускаемые в пром-сти продукты — смешанные простые эфиры целлюлозы; их физич. свойства приведены выше.

При обработке М. муравьиной к-той и укусным ангидридом синтезированы соответствующие смешанные

эфиры целлюлозы, содержащие сложные и простые эфирные группы. Используя методы прививки на полимерные цепи, можно получить привитые сополимеры М.

Получение. В пром-сти М. получают взаимодействием щелочной целлюлозы и хлористого метила:



Одновременно протекают побочные реакции — омыление хлористого метила до метанола и метилирование последнего с образованием диметилового эфира.

Технологич. схема произ-ва водорастворимой М. включает следующие стадии: 1) получение щелочной целлюлозы обработкой древесной или хлопковой целлюлозы 35—40%-ным водным р-ром едкого натра при ~ 20 °С в течение 1—1,5 ч; 2) измельчение полученного продукта до насыпной массы 0,13—0,15 г/см³ и проведение окислительной деструкции для регулирования его степени полимеризации; 3) алкилирование щелочной целлюлозы хлористым метилом в автоклаве при 60—90 °С и избыточном давлении 1,2—2 $\text{Мн}/\text{м}^2$ (12—20 $\text{кгс}/\text{см}^2$) в течение 6—8 ч; 4) промывка полученной М. водой при 70—90 °С для удаления побочных продуктов реакции, сушка и дробление (или гранулирование).

Щелочную целлюлозу готовят классич. периодич. или непрерывным вязкозным методом либо обработкой целлюлозы в смесителе р-ром едкого натра (см. *Вискоза*). Алкилирование можно проводить при одновременной загрузке щелочной целлюлозы и CH_3Cl в избытке или при постоянной его циркуляции.

М. выпускают в виде мелкокорезаной волокнистой массы, порошка или гранул.

В лабораторных условиях М. может быть получена взаимодействием щелочной целлюлозы с диметилсульфатом или иодистым метилом либо взаимодействием целлюлозы с диазометаном или метиловыми эфирами органич. сульфокислот.

Анализ. Для количественного определения содержания метоксильных групп в М. применяют объемный микрометод, основанный на отщеплении метоксильных групп конц. HI и выделении образующегося CH_3I . Получаемый после ряда последовательных реакций иод оттитровывают тиосульфатом натрия. Метоксильные группы в М. могут быть определены также спектральным методом. Качественно М. может быть определена с помощью хроматроповой к-ты или антрона (9, 10-дигидро-9-оксоантрацена). При нагревании хроматроповой к-ты с М. в присутствии перекиси бензоила появляется фиолетовое окрашивание. Антрон в присутствии серной к-ты с М. дает зеленое окрашивание. Р-р иода в KI окрашивает М. от фиолетово-коричневого до фиолетового цвета, пропадающего в присутствии сильной щелочи. Для качественного определения можно использовать способность танина осаждать М. из водных р-ров в виде хлопьев.

Переработка и применение. Хотя по сравнению с др. простыми эфирами целлюлозы М. более устойчива при нагревании на воздухе, ее перерабатывают и применяют в условиях, в к-рых исключены сильные термooкислительные воздействия. М. используют в основном в виде водных р-ров, при приготовлении к-рых вначале замачивают М. в небольшом (0,2—0,5 ч. от всего необходимого объема) количестве горячей (80—90 °С) воды, что обеспечивает равномерное смачивание всех частиц. Полученную суспензию выдерживают непродолжительное время, затем добавляют оставшееся количество холодной (0—10 °С) воды. Водным р-рам М. свойственно сильное пенообразование, вследствие чего в ряде случаев необходимо применять пеногасители типа алканолов (C_7-C_{10}) и эфиров ортофосфорной к-ты.

Пленки из М. получают методом полива на барабан или экструзией (см. *Пленки полимерные*). Пластифика-

торами служат глицерин, гликоли и их эфиры или полигликоли. Пленки м. б. переведены в нерастворимое состояние обработкой эпоксидными соединениями, диальдегидами, многоосновными к-тами, мочевино- или меламино-формальдегидными смолами.

Водорастворимая М. находит самое разнообразное применение в различных областях техники. Ее используют для изготовления различных клеев (для кожи, обоев, пенопластов, бумаги и др.). В керамич. производстве, строительных р-рах, бетонах М. применяют как связующий, пластифицирующий и регулирующий устойчивость масс к усадке агент; при производстве карандашей — как добавку, связывающую и пластифицирующую карандашную массу. М. широко используют в качестве эмульгатора и стабилизатора для латексных красок и акварельных паст, при суспензионной и эмульсионной полимеризации, как стабилизатор кремов, водно-жировых эмульсий, шампуней, в качестве загустителя и стабилизатора р-ров и суспензий пестицидов, инсектоfungицидов и др., а также как водорастворимую упаковочную пленку для гранулированных удобрений, в произ-ве бумаги — для мелования и придания жиро- и масленепроницаемости. М. входит в состав композиции для снятия автомобильных лаков. М. используют для подшихтовки волокон, как загуститель полиграфич. красок, связующее и пленкообразователь в табачной пром-сти. Разнообразно применение М. в фармацевтич. и пищевой пром-сти (капсулирование таблеток и пилюль, безжировая основа мазей, глазных капель, компонент в слабительных, загуститель различных соков, стабилизатор мороженого и т. д.).

М. выпускают в СССР, США (метоцел); Великобритании (метофас, целакол); Японии (метолоза); ФРГ (тилоза). Области применения смешанных эфиров целлюлозы такие же, что и М. Под теми же названиями, что и М., производят метилокси-пропилцеллюлозу в США, Японии, Англии; метилокси-этилцеллюлозу — в ФРГ; метилэтилцеллюлозу под торговыми названиями целлофас и эдифас — в Великобритании (гл. обр. для получения водных эмульсий в косметике).

Выпуск М. (вместе с метилоксипропилцеллюлозой) в США составляет более 10 тыс. т в год.

Впервые М. синтезирована Суида в 1905; первое промышленное производство освоено в Германии в 1926.

Лит.: Роговин З. А., Химия целлюлозы, М., 1972; Cellulose and cellulose derivatives, ed. by E. Ott [a. o.], pt 2, N. Y.—L., 1954, p. 930—37; Encyclopedia of polymer science and technology, v. 3, N. Y.—[a. o.], 1965, p. 492—511; Meltzer J. L., Water-Soluble polymers, Technology and Application, New Jersey, 1972, p. 129; Никитин Н. И., Химия древесины и целлюлозы, М.—Л., 1962, с. 324—27.

МЕХАНИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ полимеров (mechanical degradation, mechanische Abbau, dégradation mécanique) — снижение мол. массы полимеров при механич. воздействиях, вызванное разрывами упруго деформированных макромолекул. М. д. — один из видов механохимич. превращений полимеров (см. Механохимия); ее необходимо учитывать при анализе закономерностей деформирования и разрушения полимеров (см. Течение химическое, Утомление, Долговечность). М. д. — нежелательный процесс при эксплуатации изделий; предотвращение ее последствий — одна из задач стабилизации полимерных материалов. М. д. биополимеров изучается в биологии и медицине.

Деструкция макромолекул линейных и трехмерных полимеров, находящихся в вязкотекучем, высокоэластическом и стеклообразном состояниях, а также макромолекул в разб. и конц. р-рах полимеров происходит при действии сравнительно малых напряжений.

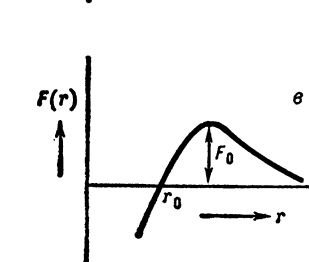
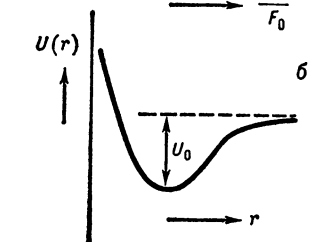
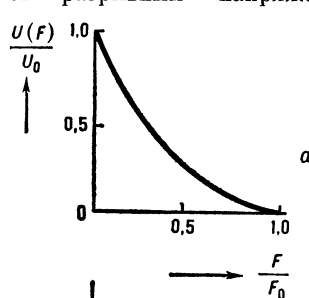
Склонность к разрыву химич. связей в основной цепи макромолекул не связана с их пониженной прочностью или с существованием «слабых» звеньев. Основная

причина — неравномерность распределения напряжений по отдельным связям и существование «перенапряженных» участков цепей, где истинные нагрузки близки к предельной прочности химич. связей на разрыв. Перенапряжения возникают вследствие различий в направлении и величине сил внутреннего трения, действующих на отдельные сегменты, на участках «проходных» цепей между элементами надмолекулярной структуры полимера, вблизи узлов физической или химич. сетки и др. Перенапряженные связи, отличающиеся значительным смещением частот скелетных колебаний, обнаружены методом колебательной спектроскопии.

В образцах кристаллич. полимеров, не содержащих дефектов структуры (т. наз. «усы»), напряжения распределены равномерно по всем связям, и деструкция, вызывающая разрушение материала, происходит при внешних нагрузках, приближающихся к теоретич. прочности химич. связей.

Упругие напряжения в макромолекулярных системах складываются из энергетической и энтропийной составляющих. Для М. д. основное значение имеет энергетич. составляющая напряжения, обусловленная искажением валентных углов, межатомных расстояний и др. параметров внутри- и межмолекулярных связей. Энтропийная составляющая напряжения связана с отклонениями конформации цепей от равновесной. Возможность косвенного влияния энтропийной составляющей на скорость М. д. в достаточной мере не исследована. Экспериментально установлено, что небольшие энтропийные напряжения не ускоряют М. д. вулканизатов каучуков.

При растяжении энергия связи уменьшается (рис. 1, а). Теоретич. предельная прочность связей С — и С — О на разрыв $F_0 = \left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{\max}$ (U — энергия взаимодействия между атомами, r — расстояние между ними, см. рис. 1 — б и в) по ориентировочным оценкам равна $(4-6) \cdot 10^{-4}$ дин на 1 связь, что соответствует разрывным напряжениям порядка 10^5 Мн/м²



(10^4 кгс/м.м^2) . Разрыв связей под действием предельных напряжений осуществляется только в том случае, когда нагрузка, равная F_0 , приложена за время, близкое к периоду колебаний атомов цепи. Такой чисто «механический» разрыв реализуется в очень жестких условиях нагружения.

При длительном действии напряжений деструкция осуществляется по термофлуктуационному механизму при напряжениях, меньших предельного (см. Долговечность). Для элементарного акта чисто термич. деструкции период

Рис. 1. Схемы, иллюстрирующие: а) изменение энергии химич. связи при ее растяжении, б) зависимость энергии взаимодействия и в) силы, действующей между атомами, от расстояния r между ними. U_0 — энергия связи, $U(F)$ — энергия связи, деформированной силой F, F_0 — предельная теоретич. прочность связи.

полураспада зависит от энергии связи по закону:

$$\tau_{0,5} \approx \tau_0 \exp\left(\frac{U_0}{RT}\right)$$

где τ_0 — период колебаний, по порядку величины близкий к 10^{-13} сек; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная темп-ра, К; U_0 — энергия активации разрыва, близкая по величине к энергии связи. Под действием внешней силы энергия связи уменьшается, а, следовательно, уменьшается и энергия активации распада. По ориентировочным оценкам, при действии силы $F \sim 1/2 F_0$ период полураспада связей С — С при комнатной темп-ре уменьшается до 10^2 – 10^4 сек. Так. обр., нагрузки, меньшие F_0 , резко увеличивают скорость термич. разрыва связей.

Точно так же упругие напряжения повышают вероятность разрыва макромолекул под действием ионизирующего излучения, УФ-света и др. физических и химич. факторов. Как правило, энергетич. выход деструкции в этих случаях значительно больше суммы выходов чисто механического и чисто радиационного процессов (см. *Течение химическое*).

Скорость М. д. характеризуют увеличением концентрации макромолекул n в единицу времени. Т. к. вероятность деструкции зависит от степени полимеризации, то

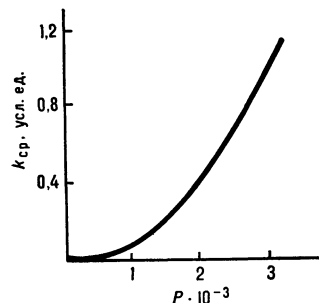
$$\frac{dn}{dt} = \sum k(P)n(P)$$

где суммирование производится по всем макромолекулам различной длины, $n(P)$ — концентрация макромолекул со степенью полимеризации P , $k(P)$ — константа скорости деструкции, зависящая от степени полимеризации. Из-за трудностей, возникающих при анализе данных, чаще всего определяют усредненную константу скорости деструкции $k_{ср}$.

Прирост числа макромолекул в системе совпадает с количеством связей, разорванных за данный промежуток времени t :

$$X = \frac{N}{m} \left(\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} \right)$$

где N — число Авогадро, m — мол. масса звена, P_0 и P_t — среднечисловая степень полимеризации до начала процесса и в момент времени t . Скорость разрыва связей оценивают также по скорости образования первичных продуктов деструкции — свободных радикалов; их концентрацию измеряют по расходу акцептора или методом электронного парамагнитного резонанса.



Всегда при снижении степени полимеризации константа скорости деструкции падает практически до 0 (рис. 2), что является следствием суще-

Рис. 2. Зависимость константы скорости механ. деструкции полистирола от степени полимеризации (облучение р-ров ультразвуком).

ствования предела деструкции P_∞ — минимальной степени полимеризации, при достижении к-рой М. д. резко замедляется или прекращается совсем. Значение P_∞ зависит от интенсивности подвода энергии и условий деструкции; по различным оценкам, P_∞ меняется в пределах 10^2 – 10^3 звеньев. Наименьшее значение $P_\infty \approx 70$ – 80 получено при измельчении порошка полиметилметакрилата в интенсивной вибрационной мельнице в течение нескольких часов.

Вид зависимости константы скорости М. д. от степени полимеризации при $P > P_\infty$, а также изменения

молекулярно-массового распределения при деструкции отражают особенности распределения напряжений по связям в данной макромолекулярной системе. Достаточно полно эти зависимости еще не исследованы.

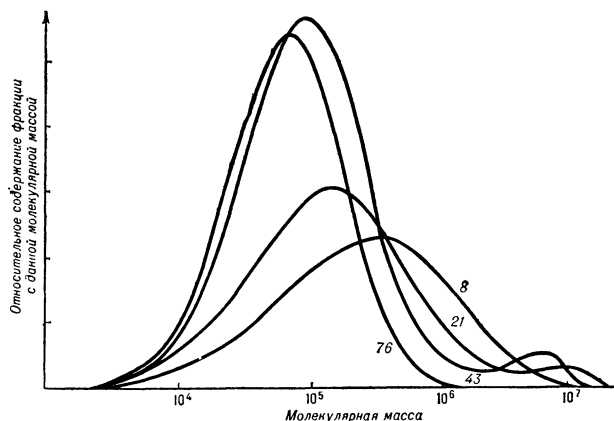


Рис. 3. Изменения молекулярно-массового распределения при механической деструкции (пластикация) натурального каучука. Цифры у кривых соответствуют продолжительности обработки в мин.

Для ряда систем с ростом степени полимеризации константа скорости деструкции увеличивается по закону, близкому к квадратичному; разрывы макромолекул происходят вблизи середины цепей, и М. д. сопровождается сужением молекулярно-массового распределения (рис. 3). Эти закономерности наблюдали для разб. растворов полимеров, где макромолекулы изолированы одна от другой, и при пластикации каучуков.

При механич. обработке твердых полимеров константа скорости деструкции м. б. прямо пропорциональна степени полимеризации. Тогда ур-ние скорости деструкции после интегрирования принимает вид

$$\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} = k_1 t$$

соответствующий т. наз. деструкции по закону случая. Начальные участки кинетич. кривых деструкции полимеров при измельчении часто удовлетворительно описываются этим простым ур-нием. Иногда кинетика деструкции подчиняется эмпирич. ур-нию Н. К. Барамбойма

$$P_t - P_\infty = (P_0 - P_\infty) \exp(-k_2 t)$$

пользуясь к-рым оценивают значение P_∞ .

Разрыв связей при М. д. большинства полимеров происходит по свободнорадикальному механизму. Свободные радикалы обнаружены в продуктах М. д. основных классов синтетических и природных полимеров (исключение — полидиметилсилоксан). Места разрыва макромолекулярных цепей установлены для отдельных полимеров в результате анализа структуры первичных радикалов по их спектрам электронного парамагнитного резонанса. Например, в полиэтиленоксиде преимущественно разываются связи —С—С—, а не —С—О—, а в поликапролактаме — связи —С—С—, ближайшие к амидной группе.

Всегда вслед за возникновением первичных радикалов происходит их дальнейшее превращение (см. *Механохимия*). Первичные радикалы в момент своего образования обладают избыточной энергией, к-рая выделяется в результате сокращения участков упруго напряженной цепи после разрыва. Избыточной энергии достаточно для того, чтобы вызвать распад таких «горячих» радикалов с образованием низкомолекулярных соединений, гл. обр. мономера. По этой причине механ. разрушение полимеров обычно сопровождается

выделением летучих продуктов, регистрируемых хроматографическим и масс-спектроскопич. методами.

Для М. д. нек-рых полимеров важны также радикальные реакции передачи атома водорода $\sim R' + \sim R''H \rightarrow \sim R'H + \sim R''$ и распада вторичных радикалов $\sim R'' \rightarrow \sim R + P$ (P — остаток макромолекулы). При упругом деформировании полимера вероятность распада радикалов $\sim R''$ увеличивается, и появляется возможность цепного развития деструкции в результате чередования этих двух реакций. Т. обр., снижение мол. массы полимера при М. д. складывается из первичных разрывов и вторичной деструкции (или соединения) отрезков макромолекулярных цепей. Вторичные реакции можно предотвратить, вводя в полимер ингибиторы свободных радикалов.

Лит. см. при ст. Механохимия.

П. Ю. Бутягин.

МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА пластмасс (machining of plastics, mechanische Behandlung von Kunststoffen, traitement mécanique des plastiques).

Содержание:

Введение	219
Обработка резцом простейшей геометрии	220
Качество обработанной поверхности	220
Удельная сила и удельная работа резания	222
Критический передний угол реза	222
Критерии обрабатываемости	222
Температура резания	224
Остаточные напряжения в зоне обработки	225
Износ инструмента	225
Охлаждение инструмента и изделия	225
Обработка многолезвийными инструментами	226
Вырубка	227
Галтовка	228
Разрезание разогретой проволокой	228
Режимы резания и геометрия инструмента	228
Точность обработки	228
Заключение	229

Введение. Основные способы М. о. различных изделий сведены в табл. 1.

Таблица 1. Типовые способы механической обработки пластмасс

Вид изделия	Способы обработки
Листовой материал	Раскрой с помощью различных ножиц, ленточных и циркульных пил, отрезных фрез, абразивных кругов, алмазных дисков, разогретой проволоки (для термопластичных пенопластов). Вырубка
Трубы, прутки, сложные профили, полученные методом экструзии	Отрезание с помощью циркульных пил, абразивных кругов, алмазных дисков
Крупногабаритные изделия, полученные методами намотки, контактного прессования, пневмо- и вакуумформования	Удаление технологич. припусков, зачистка торцов с помощью токарных резцов, абразивных кругов. Сверление, развертывание, фрезерование
Средние и мелкие изделия, не требующие повышенной точности	Удаление грата сверлением, фрезерованием, обработкой во вращающемся барабане, абразивными кругами и лентами. Шлифование и полирование
Изделия, требующие повышенной точности или получаемые в основном механич. обработкой	Точение, сверление, развертывание, строгание, фрезерование, протягивание, зубо- и резбонарезание, шлифование, полирование

М. о. следует рассматривать как вынужденную операцию. Она часто вызывает появление остаточных напряжений в зоне резания и приводит к нарушению поверхностного слоя полимерного материала. Это в ряде случаев снижает прочность, ускоряет старение

материалов и приводит к изменению формы изделий с течением времени.

Обработка резцом простейшей геометрии. С процессом резания пластмасс наиболее удобно познакомиться на примере обработки заготовки резцом простейшей геометрии (рис. 1).

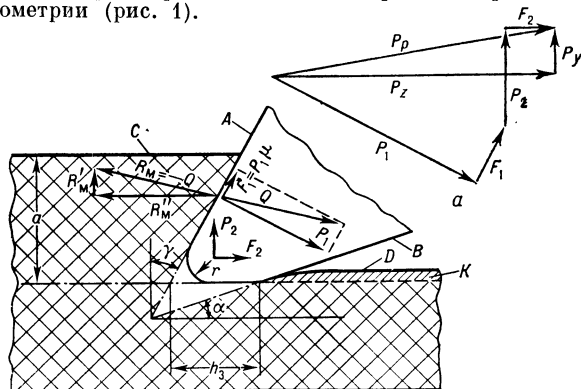


Рис. 1. Схема сил, возникающих при резании пластмасс (отдельно вынесена схема сил, действующих на резец): А — передняя грань реза; В — задняя грань реза; С — обрабатываемая поверхность; D — обработанная поверхность; К — зона упруго-эластич. восстановления материала; r — радиус закругления режущей кромки, возникающий при затуплении; γ — передний угол реза; α — задний угол реза; a — толщина срезаемого слоя; h_3 — износ по задней грани; P_1 — усилие со стороны материала на переднюю грань; F_1 — сила трения материала о переднюю грань; P_2 и F_2 — вертикальная и горизонтальная составляющие сил, действующих по задней грани; μ — коэфф. трения; R_M — сила, действующая со стороны передней грани реза на материал; P_p — суммарная сила резания.

В этом случае отделение материала в виде стружки вызывается в основном силой R_M , действующей со стороны передней грани реза на материал. Силы, действующие на материал со стороны задней грани, влияют на процесс резания только в тех случаях, когда обусловленная ими деформация вызывает изменения свойств обрабатываемого материала. Величина и направление R_M зависят от физико-механич., структурных и реологич. свойств полимерных материалов, величины переднего угла реза, темп-ры и режимов резания.

Пластмассы обладают специфич. свойствами, к-рые существенным образом влияют на процессы их М. о.: небольшой уд. теплоемкостью, низкой теплопроводностью, большим температурным коэфф. линейного расширения, резко выраженной способностью к упруго-эластич. восстановлению формы в подрезной зоне. Кроме того, обработка пластмасс сопровождается большим износом режущего инструмента.

Мощность резания N в н·м/сек (или кэс·м/сек) определяется из соотношения:

$$N = P_z V$$

где P_z — горизонтальная составляющая суммарной силы резания, н (или кэс); V — скорость резания, м/сек. Усилие P_y воспринимает резцедержатель.

Качество обработанной поверхности. Обработанная поверхность имеет макро- и микронеровности, геометрия и количество к-рых зависят от типа образующейся стружки (рис. 2).

Сливная стружка, характеризующаяся отсутствием плоскостей скалывания, возникает при малых скоростях резания в случае обработки материалов, имеющих большую высокоэластич. деформацию и значительное удлинение при разрыве (полиэтилен, фторопласт и др.). Толщина стружки примерно равна толщине срезаемого слоя. Колебания силы резания незначительны. Качество обработанной поверхности высокое.

Стружка скалывания образуется в результате возникновения в материале плоскостей сдвига (напр., для полистирола). Стружка гладкая вследствие малых интервалов между этими плоскостями. Как правило,

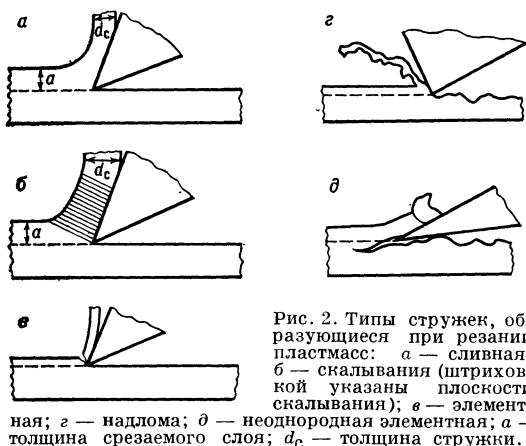


Рис. 2. Типы стружек, образующиеся при резании пластмасс: а — сливная; б — скалывания (штриховкой указаны плоскости скалывания); в — элементная; г — надлома; д — неоднородная элементная; а — толщина срезаемого слоя; d_c — толщина стружки.

толщина стружки больше толщины срезаемого слоя. Качество обработанной поверхности высокое. Сливная стружка и стружка скалывания являются непрерывными.

Элементная стружка образуется при обработке полиметилметакрилата или слоистых пластиков в результате возникновения поверхностей скалывания на относительно большом расстоянии друг от друга.

Стружка иногда принимает форму свернутых жгутов различного диаметра. При обработке наблюдаются колебания силы резания. Качество обработанной поверхности плохое.

Стружка надлома образуется в результате больших напряжений растяжения и сжатия в комбинации с отрицательным передним углом. Качество обработанной поверхности весьма плохое.

Неоднородная элементная стружка образуется в результате хрупкого надлома при обработке жестких материалов (напр., полиметилметакрилата, отвержденных феноло-формальдегидных, полиэфирных и эпоксидных смол) инструментом с большим передним углом при значительной толщине срезаемого слоя. В материале перед резцом возникает опережающая трещина, в направлении к-рой и происходит отделение стружки. Качество обработанной поверхности очень плохое.

При обработке одного и того же материала можно получить стружку любого типа, изменяя геометрию реза и режимы резания. Напр., при изменении переднего угла γ изменяется величина и направление силы P_1 (см. рис. 1), вследствие чего видоизменяется напряженное состояние материала и тип образующейся стружки. При возрастании скорости резания высокоэластич. деформации могут уступить место пластич. сдвигу или хрупкому разрушению. Увеличение толщины срезаемого слоя повышает усилие, необходимое для образования непрерывной стружки, и разрушение материала может начаться из-за возникновения опережающей трещины и хрупкого надлома. Этому также способствует повышение скорости резания и увеличение γ . Ниже для различных материалов приведена толщина срезаемого слоя a (в мм), при к-рой образуется стружка непрерывного типа ($V = 400$ м/мин, $\gamma = 0$):

Полиэтилен	0,30	Полипропилен	0,18
Винилпласт	0,12	Гетинакс	0,01
Полиметилметакрилат	0,12	Литая полиэфирная смола	0,01
Фторопласт-4	0,10		
Поликарбонат	0,25		

При резании наполненных реактопластов затупленным резцом на образующейся поверхности возникают дефекты, тип и размер к-рых в значительной мере зависят от характера взаимодействия связующего с наполнителем. В случае больших внутренних напряжений (напр., в стеклопластике) происходит хрупкое разрушение материала с образованием глубоких трещин, сколов, отслаиванием значительных участков материала и разлохмачиванием волокнистого наполнителя. Если связующее способно глубоко пропитывать наполнитель (гетинакс, текстолит), то дефекты поверхности носят менее выраженный характер, без элементов хрупкого разрушения.

Удельная сила и удельная работа резания. Под силой резания понимается усилие P_z (см. рис. 1), приходящееся на единицу площади срезаемого слоя материала. Численно уд. сила резания равна работе отделения единицы объема материала, т. е. уд. работе резания. Значение уд. силы резания уменьшается при увеличении толщины срезаемого слоя. Особенно резкое уменьшение наблюдается при изменении типа образующейся стружки. Ниже приведены значения уд. силы резания при обработке различных материалов в условиях, обеспечивающих получение стружки непрерывного типа:

	Мн/м ²	(кгс/мм ²)
Полиэтилен	80—110	(8—11)
Винилпласт	200	(20)
Полиметилметакрилат	200	(20)
Фторопласт-4	80	(8)
Поликарбонат	230	(23)
Полипропилен	190	(19)
Гетинакс	400	(40)
Текстолит на основе феноло-формальдегидной смолы	350	(35)
Текстолит на основе меламино-формальдегидной смолы	290	(29)
Литая полиэфирная смола	40	(4)

Критический передний угол реза. Вблизи режущей кромки обрабатываемый материал подвергается растягивающим или сжимающим напряжениям под действием силы R'_m (см. рис. 1). Направление R'_m в значительной степени определяется знаком и величиной переднего угла γ . Упруго-эластич. деформация материала во внешних слоях обработанной поверхности снижает точность изделий и увеличивает силу трения по задней грани реза. В результате может произойти, напр., заземление пилы в пропиле или уменьшение диаметра отверстия после сверления. Увеличение силы трения материала о заднюю грань реза приводит к повышению темп-ры резания, более быстрому износу инструмента, а также требует увеличения силы P_z и мощности резания.

Подбором γ можно свести к нулю R'_m . При этом изменение формы обработанного изделия будет минимальным. Передний угол, при к-ром $R'_m = 0$, наз. критич. передним углом. В большинстве случаев устранение R'_m позволяет добиться наивысшей точности изделий при минимальном износе инструмента. Критич. передний угол зависит от силы P_1 , с к-рой материал воздействует на переднюю грань реза (см. рис. 1), и силы трения материала F_1 об эту грань, которые в свою очередь определяются условиями обработки. Критич. передний угол находится экспериментально для каждого материала при различных режимах резания (рис. 3).

Критерии обрабатываемости. Эти критерии характеризуют способность материала к механич. обработке. В зависимости от требований, предъявляемых к процессу, м. б. выбраны различные критерии, напр.:

$$j = \frac{N}{W}; \quad j = \frac{h_3}{L}; \quad j = H$$

где W — объемная производительность, N — мощность резания, h_3 — износ по задней грани при про-

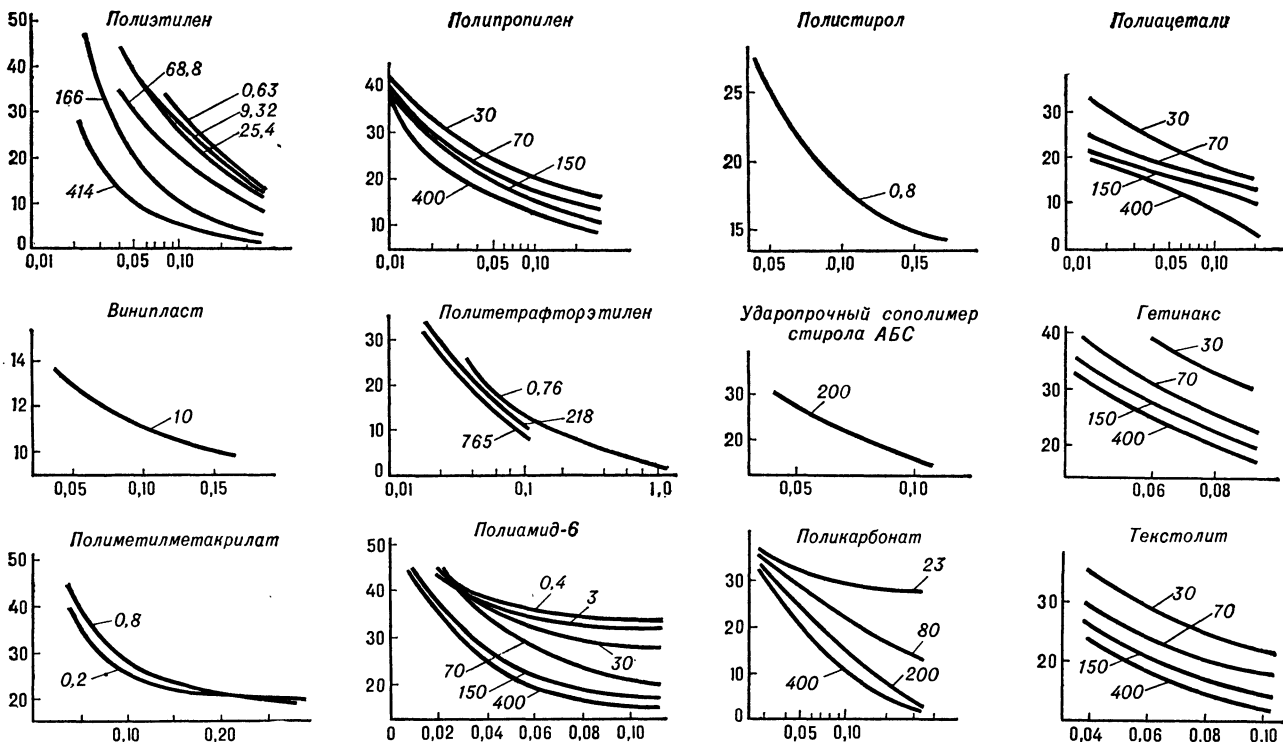


Рис. 3. Зависимость критического переднего угла реза γ от толщины срезаемого слоя a при различных скоростях резания пластмасс. По оси абсцисс — толщина срезаемого слоя в мм; по оси ординат — критич. передний угол реза в град; цифры на кривых — скорость резания в м/мин.

хождении резцом расстояния L , H — средняя квадратичная высота микронеровностей. Первые два критерия применяются при черновой обработке, когда оценка материала производится с позиции обеспечения высокой производительности процесса при удовлетворительной стойкости инструмента. Третий критерий используют при чистовой обработке, когда основное внимание уделяется качеству обработанной поверхности и стойкости инструмента. Критерием обрабатываемости может служить также максимальная глубина резания, при которой образуется стружка непрерывного типа. В соответствии с этим критерием пластмассы делят на след. группы: 1) отличная обрабатываемость — полиэтилен, фторопласт-4, сополимеры АБС средней и высокой ударной прочности, полиамид-6 и полиамид-6,10, поликарбонат; 2) обрабатываемость между отличной и хорошей — винилпласт, полиакрилаты, сополимеры АБС низкой ударной прочности, полиацетали, полипропилен и полиамид-6,6; 3) хорошая обрабатываемость — сополимеры акрилонитрила со стиролом; 4) удовлетворительная обрабатываемость — гетинакс и текстолиит; 5) плохая обрабатываемость — гетинакс на основе меламино-формальдегидной смолы, стекло-текстолиит на основе феноло-формальдегидной смолы, литые полиэфирные и эпоксидные смолы.

В качестве критерия обрабатываемости стеклопластиков используют также отношение скорости резания рассматриваемого материала к скорости резания эталонного материала при равном износе инструмента. Обрабатываемость стеклопластиков улучшается в след. ряду (в скобках приведены рекомендуемые скорости резания при обработке твердосплавным инструментом): а) стеклопластики с кремнеземным стекловолокном, полученные прессованием при высоком давлении (20—40 м/мин); б) стеклопластики с алюмоборосиликатным стекловолокном, полученные прессованием при высо-

ком давлении (70—120 м/мин); в) стеклопластики с алюмоборосиликатным стекловолокном, полученные прессованием при низком давлении или намоткой (150—200 м/мин).

Температура резания. Вследствие низкой теплопроводности полимерных материалов выделяющаяся при резании теплота нагревает стружку и заготовку только в очень тонком слое и тепло отводится в основном (на 95—99,5%) через инструмент. При этом резец может значительно разогреваться. Тепловыделение растет с увеличением мощности резания. Очень большое значение при этом имеет степень затупления инструмента. При уменьшении толщины срезаемого слоя возрастает уд. работа резания и повышается теплосодержание стружки.

При неблагоприятных условиях резания температура материала может превышать допустимые значения: темп-ру размягчения для термопластов или темп-ру термодеструкции для реактопластов. При этом возникают резкие колебания P_z , обуславливающие непостоянство качества обработанной поверхности. По мере повышения темп-ры термопластов появляются задиры поверхности, и материал налипает на переднюю грань резца с образованием нароста. Периодич. возникновение и исчезновение нароста отрицательно сказывается на процессе образования стружки и качестве обработанной поверхности.

В зоне резания наблюдается значительный температурный градиент, обусловленный низкой тепло- и температуропроводностью пластмасс. При обработке гетинакса цилиндром фрезой ($S_z = 0,32$ мм/зуб, глубина резания — 20 мм, см. рис. 6) со скоростями 150 м/мин и 670 м/мин темп-ра на площадке контакта материала с инструментом составляет соответственно 140 °C и 215 °C, но уже на глубине 0,15 мм в обоих случаях она снижается до 30 °C. При износе инстру-

мента темп-ра материала резко возрастает. Напр., при обработке стеклотекстолита указанной выше фрезой со скоростью 670 м/мин темп-ра на контактной площадке составляет 430 °С при износе по задней грани 0,02 мм и 590 °С при износе 0,30 мм.

Остаточные напряжения в зоне обработки. Как правило, механич. и тепловое воздействие на материал в процессе резания увеличивает исходные остаточные напряжения, нередко приводя к возникновению трещин в процессе обработки или через нек-рое время после его завершения. Удары режущих кромок инструмента и вибрация при М. о. разрушают обрабатываемый материал, особенно при резании поперек слоев наполнителя.

При нагреве материала с кристаллич. структурой возможна ее перестройка с уменьшением уд. объема. В этом случае после охлаждения полимера в его наружных слоях возникают опасные растягивающие напряжения. Эти напряжения, складываясь с монтажными напряжениями (напр., при затягивании болтов), часто приводят к появлению мельчайших поверхностных трещин на изделиях из термопластов. Такое же явление наблюдается и при действии растворителей на обработанную поверхность.

Для уменьшения влияния М. о. на качество и структуру поверхностных слоев материала используют различные технологич. приемы: поджатие материала при сверлении параллельно слоям наполнителя; попутное безударное фрезерование; многооперационное сверление отверстий, при к-ром последний проход производится специальной калибрующей разверткой с удлиненной заборной частью, снимающей минимальный припуск при чистовых режимах резания.

Изделия из термопластов, к к-рым предъявляются повышенные требования, после механич. обработки подвергаются умеренному нагреванию, в результате чего снимается большая часть остаточных напряжений.

Износ инструмента. За критерий износа инструмента принимают предельную величину износа по задней грани (h_2 — см. рис. 1), при к-рой возможно получение поверхности заданной чистоты. В зависимости от обрабатываемого материала и вида обработки эта величина составляет 0,1—0,3 мм.

Охлаждение инструмента и изделия. Жидкостное охлаждение при обработке пластмасс может применяться только в тех случаях, когда оно не вызывает нежелательного изменения физико-механич. свойств материала. Напр., попадание воды на изделия из полиметилметакрилата приводит к образованию сетки мелких наружных трещин. Воздействие воды на гидрофильные связующие или наполнители вызывает интенсивное проникновение влаги внутрь материала, приводящее к его разбуханию, возникновению остаточных напряжений, снижению механич. и диэлектрич. свойств. Попадание воды в уже имеющиеся в материале микротрещины приводит к их дальнейшему разрастанию.

Поэтому жидкостное охлаждение (5%-ным р-ром эмульсола

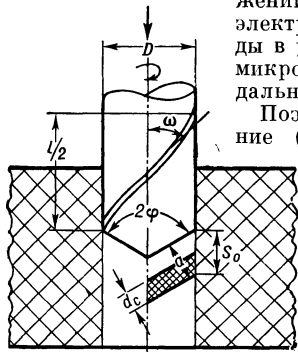


Рис. 4. Схема процесса сверления: 2ϕ — угол при вершине; $\omega = \arctg \frac{\pi D}{l}$ — угол наклона винтовой канавки; D — диаметр сверла; l — шаг витка; a — толщина срезаемого слоя; S_0 — подача на 1 оборот; d_c — толщина стружки (без учета усадки).

в воде) применяют для ограниченного числа термопластов и не используют при обработке реактопластов. Вместо этого охлаждают водой инструмент через от-

верстия в его теле. Вращающийся инструмент охлаждают струей сжатого воздуха.

Обработка многолезвийными инструментами. С в е р л е н и е материалов (рис. 4) сопровождается снятием стружки небольшой толщины (d_c), вследствие чего уд. работа резания в этом процессе велика и может достигнуть нек-рого критич. значения, при к-ром сильно возрастает темп-ра инструмента и начинается размягчение термопластов или термодеструкция реактопластов. С др. стороны, увеличение d_c снижает качество обрабатываемой поверхности.

Для спиральных сверл с двумя режущими кромками толщина стружки определяется из ур-ния:

$$d_c = \frac{U}{2n} \sin \varphi$$

где d_c — толщина стружки, мм; U — осевая подача сверла за 1 оборот, мм; n — частота вращения сверла, об/мин; φ — половина угла при вершине сверла. Т. о., качество обработки определяется осевой подачей и частотой вращения или окружной скоростью режущих кромок сверла (рис. 5). Качество обработки в значи-

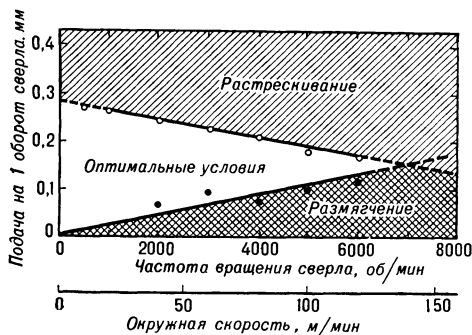


Рис. 5. Влияние режимов сверления на качество обработки полиметилметакрилата.

тельной степени зависит также от свойств обрабатываемого материала. Сужение диапазона оптимальных режимов по мере возрастания частоты вращения сверла связано, с одной стороны, с упрочением материала при повышении скорости его деформирования, а с другой — с размягчением или термодеструкцией материала при темп-ре обработки.

Для уменьшения дефектов краев отверстий применяют сверла с двойной заточкой. Уменьшение длины поперечной кромки в 2—2,5 раза позволяет снизить осевое давление на материал. Кроме того, для качественной обработки отверстий необходимо обеспечить беспрепятственное удаление из них стружки. Это достигается применением сверл с полированными канавками, имеющими больший угол наклона. Однако увеличение этого угла вызывает одновременное увеличение переднего угла инструмента, что может привести к снижению качества обработки материала. Кроме спиральных сверл, для обработки пластмасс применяют также перовые сверла.

При сверлении слоистых пластиков необходимо принимать во внимание расклинивающее действие вершины сверла. Если сверло входит в материал перпендикулярно слоям наполнителя, угол заточки сверла при вершине (2ϕ) должен быть 60°, если параллельно — 110—120°.

Для получения точных отверстий обработку следует вести в несколько проходов.

Влияние толщины стружки на качество обработки поверхности при фрезеровании аналогично таковому при сверлении (рис. 6).

При обработке слоистых пластиков направление резания должно совпадать с направлением подачи

материала (попутное фрезерование). При этом происходит прижим наполнителя к поверхности обработки, что предохраняет от возникновения трещин и расслаивания материала. Применение цилиндрич. фрез со спиральными зубьями обеспечивает безударное резание материала и образование непрерывной стружки. Одновременно уменьшается запыленность рабочего места.

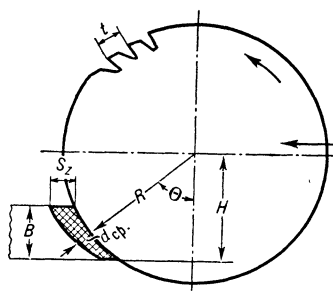


Рис. 6. Схема процесса фрезерования: B — толщина материала; R — радиус окружности резания; t — шаг зубьев; θ — угол встречи; S_z — подача на 1 зуб.

Абразивные отрезные круги применяют для раскря реактопластов, содержащих износостойкие наполнители. Круги обладают значительно большей износостойкостью, чем отрезные фрезы и циркулярные пилы. Особенно эффективно применение карборундовых кругов средней твердости на вулканитовой связке с размером зерен абразива 0,25—0,50 мм. Скорость обработки — 1500—2400 м/мин.

Для шлифования пластмасс наиболее пригодны высококористые карборундовые круги средней твердости на керамич. или бакелитовой связке с размером зерен абразива 0,8—0,5 мм для черновой обработки и 0,25—0,16 мм для чистовой. Часто применяют также шлифовальную шкурку с теми же размерами зерен абразива. Шкурку закрепляют на вращающемся круге или используют в виде бесконечной ленты. Для предотвращения быстрого засаливания шкурки обработку производят со скоростью не менее 1500—2400 м/мин.

При шлифовании нельзя допускать длительного контакта материала с инструментом во избежание размягчения термопластов или термодеструкции реактопластов. Усилие прижима не должно превышать 50—100 кн/м² (0,5—1,0 кгс/см²). При обработке термопластов применяют обильное жидкостное охлаждение. Хорошие результаты достигаются при использовании абразивных отрезных кругов, облицованных по боковым сторонам рифленой металлической пленкой. Эта пленка уменьшает трение круга о стенки пропила и хорошо рассеивает тепло в окружающую среду. Такие круги особенно эффективны при раскросе термопластов.

Для получения поверхностей особо высокого качества или придания им стойкости к окружающей среде применяют полирование. Кроме того, полирование придает изделиям из пластмасс товарный вид.

Полирование производят мягкими кругами толщиной до 120 мм. Круги изготовляют путем набора и уплотнения пакета, составленного из муслиновых дисков различного диаметра таким образом, что за каждым диском диаметром 350—450 мм располагаются два диска диаметром 150—200 мм. Применяют также фетровые круги. Часть круга покрывают полировальной пастой, содержащей в качестве абразивного элемента окись хрома. Другая часть полировального круга остается сухой и служит для протирки изделий. В процессе полирования изделия нельзя сильно прижимать к кругу во избежание размягчения термопластов или термодеструкции реактопластов.

Вырубка. Этот метод М. о. осуществляют с целью получения отверстий или зачеканы кромок в листовых изделиях. Для вырубки материалов толщиной более 0,5 мм, а также хрупких материалов любой толщины применяют штампы с острой матрицей. Зазор между пуансоном и матрицей не должен превышать 0,02—0,04 мм. Реактопласты толщиной свыше 1,5—2,0 мм (гетинакс, текстолит, стеклотекстолит) перед штампов-

кой нагревают до 80—200 °С, в зависимости от вида материала и толщины заготовки. Для нагревания целесообразно применять инфракрасные излучатели (см. Штампование).

Галтовка. Процесс предназначен для удаления грата (шлишки материала, остающиеся на краях изделия после прессования, литья под давлением, раздува и т. д.) с изделий небольших размеров или шлифования и полирования таких изделий. Галтовку осуществляют в горизонтальных или наклонных барабанах, к-рые заполняют изделиями и вспомогательными телами и приводят во вращение. В зависимости от толщины грата, его распределения и конфигурации изделий в качестве вспомогательных тел применяют стальные шарики, шпильки, дробь или шары из плавленой окиси алюминия. Грат снимается с изделий в результате ударов и трения и удаляется из барабана через сетчатые стенки или дно. Более тонкая обработка поверхности достигается при галтовке в герметичных барабанах в присутствии воды и поверхностно-активных веществ. Шлифование или полирование изделий осуществляют при помощи кусочков пемзы, восковых шаров или деревянных блоков, пропитанных полировальной пастой. Изделия предварительно тщательно очищают, промывают и сушат. Продолжительность галтовки — 0,5—1,5 ч.

Разрезание разогретой проволокой. Эту операцию применяют для разделения блоков из термопластичных пенопластов. Инструментом является нихромовая проволока или электронож, изготовленный из тонкой полосы сплава с высоким электрич. сопротивлением. Проволоку или нож нагревают от источника напряжения 5—36 в до темп-ры, зависящей от разрезаемого материала (напр., для полистирола до 670—700 °С), и протягивают через материал со скоростью 60—100 м/мин.

Режимы резания и геометрия инструмента. Выбор скорости резания материалов различной толщины при работе резцом заданной геометрии производят по графикам, аналогичным изображенным на рис. 3. В подавляющем большинстве случаев при увеличении a следует уменьшить скорость резания. Однако для нек-рых материалов (напр., полиметилметакрилат) наблюдается обратная зависимость. Такое явление наблюдается в тех случаях, когда при увеличении толщины срезаемого слоя изменяется природа процесса образования стружки. После выбора скорости резания по графику необходимо убедиться, что при данной скорости не происходит размягчения или термодеструкции материала. В противном случае следует произвести корректировку скорости или применить охлаждение.

Значение γ также находят по графикам, представленным на рис. 3. Передние углы резцов при черновой и чистовой обработке должны быть различными.

Значение α должно быть таким, чтобы, по возможности, максимально уменьшить силы трения по задней грани резца. Однако чрезмерное увеличение α приводит к снижению жесткости инструмента.

В СССР проводятся работы по стандартизации режущего инструмента и установлению оптимальных режимов М. о. Эти данные отражаются в общесоюзных стандартах и ведомственных нормалах.

Точность обработки. Между допуском на обработку δ и размером обрабатываемой поверхности D существует зависимость:

$$\delta = KD^n$$

где K и n — коэффициенты, характеризующие природу обрабатываемого материала и способ обработки (табл. 2). Если заготовка не обладает достаточной жесткостью, достижимая точность м. б. подсчитана из ур-ния $\delta_3 = m\delta$, где m — коэффициент, учитывающий жесткость заготовки.

Таблица 2. Значения коэффициентов в формуле для определения допуска на обработку при точении

Материал	K	n
Полистирол	0,014	0,43
Полиметилметакрилат	0,017	0,39
Фторопласт-4	0,012	0,49
Гетнакс	0,021	0,25
Текстолит	0,011	0,48
Фенопласт с порошковым древесным наполнителем*	0,015	0,25
Стеклотекстолит на основе фенолформальдегидной смолы и алюмоборосиликатного стекловолокна	0,010	0,40

* При др. видах М. о. коэфф. K и n для фенопласта с порошковым древесным наполнителем значительно отличаются от указанных в таблице. Напр., при сверлении они соответственно равны 0,038 и 0,33, при фрезеровании 0,030 и 0,48.

Точность обработки изделий резко снижается при работе затупленным инструментом или при неправильно выбранных условиях резания. При этом наблюдается большое искажение формы поверхности в результате нестабильного упруго-эластич. восстановления материала в подрезочной зоне.

Для повышения точности обработки особо твердых материалов и материалов с относительно большим уд. сопротивлением резанию (напр., стеклопластиков, полиамидов, поливинилхлорида) применяют алмазные инструменты. Прочие инструменты должны быть заточены наостро с обязательной последующей доводкой их пастой карбида бора или алмазным кругом. При обработке необходимо применять охлаждение.

В табл. 3 приведены достижимые классы точности при М. о. пластмасс.

Таблица 3. Достижимые классы точности при механической обработке термопластов и реактопластов

Класс точности	Способ обработки	Класс точности	Способ обработки
2	Наружное и внутреннее шлифование. Двукратное развертывание	3	Сверление. Чистовое точение
2а	Наружное и внутреннее шлифование. Однократное развертывание. Чистовое точение	3а	Сверление. Чистовое фрезерование
		4	Черновое точение. Чистовое фрезерование
		5	Черновое фрезерование

Заключение. При М. о. широко применяются металлообрабатывающие или деревообрабатывающие станки. И те и др. сконструированы без учета специфич. особенностей пластмасс и условий их обработки и поэтому не обеспечивают высокопроизводительного изготовления изделий высокой точности. В связи с этим наблюдается стремление к созданию специализированных станков для обработки изделий из пластмасс. В этих станках предполагается использовать бесступенчатый привод в кинематич. цепях главного движения и подачи. Принимая во внимание относительно небольшую жесткость пластмассовой заготовки, необходимо повысить требования к точности ее центрирования и равномерности зажимных усилий фиксирующих элементов станка и приспособлений.

Одновременно с совершенствованием оборудования и инструмента необходимо специально изучать условия М. о. пластмасс и выработать минимально необходимый комплекс показателей, который обеспечивал бы научно обоснованный выбор геометрии инструмента и режимов резания полимерных материалов.

Лит.: Руднев А. В., Королев А. А., Обработка резанием стеклопластиков, М., 1969; Семко М. Ф. [и др.], Механическая обработка пластмасс. Фрезерование, М., 1965;

Бобрин Б. Н., Технология штамповки неметаллических материалов, М., 1962; Kobayashi A. K. i. r. a, Machining of plastics, N. Y., 1967; Encyclopedia of polymer science and technology, v. 8, N. Y.—[a. o.], 1968, p. 338—74; Справочник машиностроителя, т. 5, кн. 2, М., 1964, гл. 10.

Ю. Н. Казанский.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА полимеров (mechanical properties, mechanische Eigenschaften, propriétés mécaniques).

Содержание:

Классификация и общая характеристика механических свойств	231
Деформационные свойства	231
Прочностные свойства	233
Фрикционные свойства	233
Физическое состояние и механические свойства	234
Аморфное состояние	234
Кристаллическое (аморфно-кристаллическое) состояние	236
Ориентированное состояние	236
Зависимость механических свойств от химического строения, состава и надмолекулярной структуры	237
Зависимость механических свойств от нек-рых внешних факторов	239

Механические свойства полимеров — комплекс свойств, определяющих механич. поведение полимеров при действии на них внешних сил.

Для М. с. полимеров характерны:

1. Способность развивать под действием внешних механич. сил большие обратимые (высокоэластические) деформации, достигающие десятков, сотен и даже тысяч процентов. Эта способность характерна только для полимерных материалов.

2. Релаксационный характер реакции тела на механич. воздействие, т. е. зависимость деформаций и напряжений от длительности (частоты) воздействия. Эта зависимость обусловлена отставанием деформации от напряжения (см., напр., *Гистерезисные явления*) и может проявляться в чрезвычайно широком временном диапазоне (от долей секунды до многих лет — см. *Релаксационные явления*).

3. Зависимость М. с. полимера от условий его получения, способа переработки и предварительной обработки. Это связано с существованием в полимерных телах разнообразных форм *надмолекулярной структуры*, времена перестройки к-рых м. б. настолько велики, что полимер при одних и тех же условиях может устойчиво существовать в состояниях с различной морфологией.

4. Способность под действием анизотропного механич. воздействия приобретать резкую анизотропию М. с. и сохранять ее после прекращения воздействия (см. *Анизотропия свойств*).

5. Способность претерпевать под действием механич. сил химич. превращения (см. *Мезаногимия*).

Общий характер механич. поведения конкретного полимерного тела определяется тем, в каком физич. состоянии оно находится. Линейные и разветвленные полимеры могут находиться в трех основных *аморфных состояниях* — стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем, трехмерные (пространственные, сшитые) полимеры — только в первых двух из этих состояний. Многие полимеры могут также находиться в *кристаллическом состоянии*, существенной особенностью к-рого является то, что практически всегда в полимерном теле наряду со строго упорядоченными кристаллич. областями сохраняются области с аморфной структурой (поэтому такое состояние наз. также аморфно-кристаллическим, частично кристаллическим или полукристаллическим). Строго кристаллич. состояние реализуется только в полимерных монокристаллах.

При рассмотрении М. с. полимеров в особую группу выделяют *ориентированное состояние*, в к-ром могут находиться как аморфные, так и кристаллич. полимеры и для к-рого характерна анизотропия М. с.

Область применения полимера во многом определяется тем, в каком состоянии находится он в температур-

ном интервале эксплуатации (обычно от -40 до 40°C). Полимеры, находящиеся в этом интервале в высокоэластич. состоянии, наз. *эластомерами*. Из эластомеров широкое технич. применение находят *резины*. Полимерные материалы, находящиеся в условиях эксплуатации в стеклообразном или кристаллич. состоянии, наз. *пластическими массаами*. Последние используют в виде объемных изделий и пленок. Одноосноориентированные полимеры широко применяют в качестве волокон (см. *Волокна химические*).

Классификация и общая характеристика механических свойств

Под действием механич. сил все тела деформируются, а при достаточно сильных или длительных воздействиях разрушаются. В соответствии с этим различают деформационные и прочностные свойства. В отдельную группу М. с. выделяют фрикционные свойства, проявляющиеся при движении твердого полимерного тела по поверхности др. тела.

Для изучения М. с. и определения механич. характеристик материалов проводятся по определенному методикам механич. испытания. Испытания различаются типом деформации (одноосное и двухосное растяжение и сжатие, всестороннее сжатие, изгиб, сдвиг, кручение, вдавливание и др.) и режимом нагружения (постоянная нагрузка, нагрузка, обеспечивающая линейный рост деформации или ее постоянство, циклич. нагрузка, удар и др.). Выбор метода испытаний определяется как их целями, так и типом исследуемого материала. О методах испытаний различных полимерных материалов см. *Испытания лакокрасочных материалов и покрытий, Испытания пластических масс, Испытания резин, Испытания химических волокон*.

Для качественного и количественного описания М. с. полимеров пользуются теми же понятиями и характеристиками, что и для описания М. с. непolyмерных материалов. Вместе с тем особенности поведения полимеров требуют введения новых понятий, а иногда и некрого изменения смысла принятых.

Деформационные свойства. Упругость и высокоэластичность (эластичность) — свойства тела восстанавливать свою форму и размеры после прекращения действия внешних сил. В узком смысле под «упругими» часто имеют в виду только мгновенноупругие (точнее, происходящие со скоростью звука) деформации, к-рым отвечают модули упругости порядка 10^9 — 10^5 Мн/м^2 (10^4 — 10^6 кгс/см^2). Для запаздывающих механически обратимых деформаций, к-рым соответствуют существенно меньшие модули упругости (1 — 10 Мн/м^2 — для наполненных резин, $0,1$ — 10 Мн/м^2 — для типичных «мягких» резин, 10^{-4} — $0,1$ Мн/м^2 — для пластифицированных резин и гелей), обычно употребляют термин «высокоэластическое», относя его и к малым деформациям этих тел.

При равновесном деформировании упругих тел вся работа внешних сил обратно запасается в материале, и в соотношения между напряжениями и деформациями не входит временной фактор. В линейной области механич. поведения упругого тела компоненты тензора деформаций ϵ_{rs} выражаются как линейные комбинации компонент тензора напряжений σ_{ik} : $\epsilon_{rs} = \sum b_{rsik} \sigma_{ik}$ и наоборот: $\sigma_{ik} = \sum a_{ikrs} \epsilon_{rs}$. В этих соотношениях коэфф. пропорциональности a_{ikrs} наз. модулями упругости, коэфф. b_{rsik} — податливостями. Для анизотропного тела независимыми м. б. только 21 коэффициент, для изотропного сжимаемого тела число характеризующих его параметров понижается до двух, для изотропного несжимаемого тела — до одного. При одноосном растяжении линейного упругого тела связь между относительным удлинением ϵ и растягивающим напряжением σ задается законом Гука: $\sigma = E\epsilon$, где E — модуль Юнга. Аналогично определяется модуль упругости при дви-

ге и модуль всестороннего сжатия. Для нелинейного упругого тела связь между компонентами тензоров напряжений и деформаций задается нелинейными соотношениями произвольного строения, причем в общем случае может утрачиваться даже однозначность этих соотношений.

Мгновенно-упругие деформации полимеров обусловлены небольшими взаимными смещениями атомов, приводящими к изменению расстояний между валентно не связанными атомами и валентных углов. Высокоэластич. деформации, будучи формально аналогичными упругим, отличаются от них специфически «полимерным» механизмом: они связаны с перемещением отдельных участков макромолекул, приводящим к изменениям их конформаций. Поэтому высокоэластич. деформации приводят к изменениям энтропии системы, обычно составляющим определяющую часть изменений свободной энергии тела при деформировании, тогда как мгновенно-упругие деформации сопровождаются изменением только внутренней энергии.

Развитие больших высокоэластич. деформаций происходит в нелинейной области механич. поведения тела. Однако и в этом случае для характеристики сопротивления тела деформированию используют термин модуль упругости (или высокоэластичности), понимая под этим отношение напряжения к деформации (см. *Модуль*). В области высокоэластич. деформаций модуль упругости на 3—4 десятичных порядка меньше модуля всестороннего сжатия. Поэтому изменением объема тела при высокоэластич. деформации обычно пренебрегают.

Понятия о мгновенно-упругих и высокоэластич. деформациях представляют собой идеализацию, поскольку деформирование реальных полимерных тел всегда сопровождается диссипативными эффектами — часть работы внешних сил необратимо рассеивается в виде тепла. Поэтому реальные полимеры являются вязкоупругими или упруговязкими (см. *Кельвина модель, Максвелла модель, Больцмана — Вольтерры уравнения*). Эффекты, связанные с вязкоупругими релаксационными явлениями, наиболее резко выражены в переходных областях между стеклообразным и высокоэластическим и вязкотекучим состояниями.

Жесткость и мягкость — качественные характеристики деформируемости твердых тел. Жесткими обычно наз. полимерные материалы, имеющие модуль Юнга выше 10^3 Мн/м^2 (10^2 кгс/м^2), а мягкими — менее 10^2 Мн/м^2 (10 кгс/м^2).

Вынужденная высокоэластичность (квазипластичность) — свойство твердых полимерных тел испытывать большие деформации, имеющие тот же механизм, что и высокоэластич. деформации, но после снятия напряжения восстанавливающиеся только при повышении тем-ры образца (отжиге) или его *набузании*. Для развития вынужденной высокоэластич. деформации необходимо, чтобы напряжение превысило нек-рое значение σ_v — предел вынужденной высокоэластичности. Значение σ_v увеличивается с ростом частоты или скорости воздействия (см. *Высокоэластичность вынужденная*).

Пластичность — свойство твердых тел развивать необратимые (истинно остаточные) деформации. Необратимые деформации жидких тел (вязкое течение) развиваются при любом напряжении. Для твердых тел их осуществление требует достижения нек-рого наименьшего напряжения, называемого пределом текучести. Практически за предел текучести принимают значение напряжения, при к-ром на кривой зависимости напряжения от деформации наблюдается точка максимума или выход на постоянное напряжение. Часто пределом текучести наз. предел вынужденной высокоэластичности.

Ползучесть (крип) — свойство твердых тел медленно накапливать деформации при воздействии постоянных напряжений. Ползучесть проявляется даже у весьма жестких полимеров и обусловлена развитием как пластической, так и квазипластической деформаций (см. *Ползучесть*).

Вязкость — свойство жидких тел сопротивляться необратимому изменению формы. Вязкое сопротивление приводит к необратимому выделению тепла при деформации. Скорость сдвиговой деформации идеальной вязкой жидкости пропорциональна приложенному напряжению сдвига: $\dot{\gamma} = \tau/\eta$, где η — коэффициент вязкости, или просто в вязкость. Величину, обратную вязкости, называют текучестью.

Внутреннее трение — свойство твердого полимерного тела, характеризующее рассеяние в нем энергии при упругих и высокоэластич. деформациях. Это свойство обуславливает релаксационный характер развития этих деформаций. Если упругое твердое тело имеет внутреннее трение, оно наз. вязкоупругим. При линейном вязкоупругом поведении соблюдается пропорциональность деформации напряжению в каждый момент времени. Полимерные жидкости, проявляющие наряду с текучестью упругость формы, наз. упруго вязкими (см. *Реология*).

Прочностные свойства. **Прочность** — свойство твердого тела сохранять целостность при действии нагрузок. Обычно прочностные свойства материалов характеризуют пределом прочности (или просто прочностью) — величиной напряжения, при котором происходит разрушение в условиях нагружения, ведущегося в определенном режиме роста деформации и обычно продолжающегося не более нескольких минут. При более длительных воздействиях разрушение происходит и при напряжениях, значительно меньших предела прочности (см. *Прочность*).

Долговечность — прочностное свойство, характеризующее продолжительность времени от момента нагружения до разрушения полимерного тела при сохранении постоянного напряжения. Долговечность резко уменьшается при увеличении напряжения и темп-ры (см. *Долговечность*).

Хрупкость — свойство твердого тела разрушаться при малых упругих деформациях. Проявление хрупкости или пластичности определяется не только свойствами самого тела, но и временем воздействия: тела, разрушающиеся хрупко при больших кратковременных воздействиях, могут пластически деформироваться до разрушения при более слабых длительных воздействиях.

Ударная вязкость — свойство тел сопротивляться кратковременным ударным воздействиям; измеряется отношением работы, затрачиваемой на разрушение образца, к площади поверхности, образовавшейся в результате разрушения. Ударная вязкость является свойством, в известной мере противоположным хрупкости. При переходе от хрупкого разрушения к пластическому ударная вязкость возрастает.

Твердость — свойство твердого тела противодействовать внедрению в него другого тела. При вдавливании предмета в материал возникают местные пластические и квазипластич. деформации, сопровождающиеся при дальнейшем увеличении давления локальным разрушением. Твердость обычно повышается с ростом жесткости.

Усталостная прочность (выносливость) — свойство тела выдерживать, не разрушаясь, многократные нагрузки (см. *Усталость*).

Фрикционные свойства. Для количественного описания этих свойств используют коэффициент трения — отношение тангенциальной силы к нор-

мальному усилию и износоустойкость, характеризующую скорость разрушения материала при трении (см. *Трение, Истирание*).

Физическое состояние и механические свойства

Аморфное состояние. Различие между отдельными физич. состояниями аморфных полимеров состоит в разной реакции полимеров, находящихся в этих состояниях, на механич. воздействие — упругой в стеклообразном состоянии, гл. обр. высокоэластической в высокоэластическом и развитии необратимых деформаций в вязкотекучем. Из-за релаксационного характера высокоэластич. деформации и вязкого течения характер реакции на механич. воздействие существенно зависит от длительности воздействия. В определенном диапазоне темп-р тело может реагировать на кратковременное воздействие упруго, а при длительных (порядка времени релаксации высокоэластич. деформации или большего) проявлять высокоэластичность. При более высоких темп-рах вследствие уменьшения с ростом темп-ры времени релаксации тело может проявлять высокоэластичность при кратковременных воздействиях, а при длительных вести себя как вязкая жидкость. Т. обр., разделение на стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее состояния связано с временным режимом воздействия.

Чтобы придать определенность разделению на состояния, при нахождении темп-р переходов выбирают некоторую скорость нагревания (напр., $1^\circ\text{C}/\text{сек}$) и по резкому изменению величины деформации определяют температуры переходов (см. *Термомеханическое исследование*). Поскольку упругая и высокоэластич. деформации имеют характерные, сильно различающиеся между собой значения модулей, деление на состояния проводят также по значению модуля, измеряемого в динамич. режиме (см. *Динамические свойства*) или в режиме релаксации напряжений. Стеклообразному состоянию отвечают значения модуля 10^3 — 10^4 $\text{Мн}/\text{м}^2$ (10^4 — 10^5 $\text{кгс}/\text{см}^2$), высокоэластическому — порядка 10^{-1} — 10^0 $\text{Мн}/\text{м}^2$ (10 — 10^1 $\text{кгс}/\text{см}^2$); переход в вязкотекучее состояние (темп-ра текучести) фиксируется по падению модуля до значений менее $10^{-1,5}$ $\text{Мн}/\text{м}^2$ ($10^{-0,5}$ $\text{кгс}/\text{см}^2$). При таком способе разделения в особое физич. состояние (вязкоупругое) выделяют иногда переходную область между стеклообразным и высокоэластич. состояниями, к-рой отвечают промежуточные значения модуля. Эта область может охватывать десятки градусов.

В стеклообразном состоянии ниже темп-ры хрупкости $T_{\text{хр}}$ (см. *Хрупкости температура*) полимер ведет себя как хрупкое твердое тело, разрушаясь при небольших, до нескольких процентов, относительных деформациях (рис. 1, кривая 1). Выше $T_{\text{хр}}$, при напряжениях, больших $\sigma_{\text{в}}$ — предела текучести (вынужденной высокоэластичности), развивается вынуж-

денная высокоэластич. деформация, к-рая может достигать десятков и сотен процентов; при этом происходит переход от хрупкого разрушения к квазипластическому, сопровождающийся обычно резким ростом ударной вязкости (кроме тех случаев, когда падение прочности происходит быстрее роста предельной деформации). Растяжение полимера при темп-рах выше $T_{\text{хр}}$ (рис. 1, кривая 2) у многих полимеров протекает неоднородно по образцу, образуется локальное сужение — *шейка*, в к-рой материал сильно ориентирован.

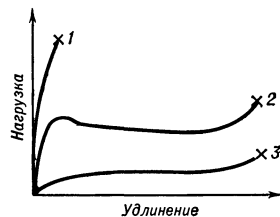


Рис. 1. Кривые растяжения аморфного полимера при различных темп-рах: 1 — ниже темп-ры хрупкости, 2 — между темп-рой хрупкости и темп-рой стеклования, 3 — выше темп-ры стеклования.

По мере растяжения шейка распространяется на весь образец (см. также *Высокоэластичность вынужденная*). С ростом темп-ры модуль Юнга, прочность, твердость падают, однако их изменение не превышает, как правило, одного порядка. С ростом темп-ры уменьшаются также значения предела текучести, достигая нуля при темп-ре стеклования T_c (см. *Стеклование температура*). Восстановление формы образца достигается нагреванием до темп-ры, несколько превышающей T_c .

В высокоэластическом состоянии и высокоэластич. деформация может развиваться при любом напряжении. Переход в это состояние при T_c сопровождается быстрым изменением нек-рых равновесных физич. свойств, в частности коэфф. теплового расширения. Переход в стеклообразное состояние м. б. осуществлен также изменением временного фактора воздействия на материал, напр. частоты деформирования. В этом случае говорят о механич. стекловании. Каждой частоте отвечает определенная темп-ра T_M , при к-рой развитие деформаций сопровождается наибольшими механич. потерями. Положение максимума механич. потерь определяет значение темп-ры стеклования, а его зависимость от частоты — кинетический (релаксационный) характер стеклования.

Вблизи T_M рост деформации с темп-рой происходит наиболее резко (рис. 2). Это связано с тем, что в этой области время релаксации падает при линейном росте темп-ры (вернее при линейном уменьшении обратной

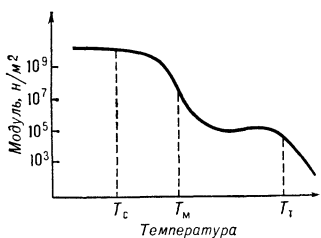


Рис. 2. Зависимость динамич. модуля типичного аморфного полимера от темп-ры (частота порядка нескольких герц); T_T — темп-ра текучести, T_M и T_c — темп-ры соответственно механич. и структурного стеклования.

в переходной области в определенном интервале времен и частот воздействия позволяет *суперпозиции принцип температурно-временной* (температурно-частотный), устанавливающий количественно эквивалентность влияния роста темп-ры и уменьшения времени воздействия (увеличения частоты, см. также *Александрова — Лазуркина частотно-температурный метод*). С ростом темп-ры происходит уменьшение внутреннего трения, приводящее к уменьшению времени релаксации, и при достаточно высоких темп-рах развитие высокоэластич. деформации происходит за доли секунды. Эту область называют иногда плато высокоэластичности. Растяжение полимера в высокоэластич. состоянии носит существенно нелинейный характер и при больших деформациях сопровождается ориентацией макромолекул, к-рая может приводить к обратимой кристаллизации. При больших деформациях проявляется существенное различие в поведении линейных и пространственных (сшитых) полимеров. Если деформация сшитых полимеров обратима, то у линейных полимеров развитие высокоэластич. деформации сопровождается также развитием необратимых деформаций.

В вязкотекучем состоянии доминирующим является вязкое течение, осуществляемое в результате необратимого перемещения целых макромолекул или даже агрегатов макромолекул. Особенностью течения полимерных тел является то, что одновременно с ним развивается обратимая высокоэластич. деформация. Это приводит к ряду специфич. эффектов, в частности к разбуханию струи, вытекающей из трубы (*высокоэластическое восстановление*), *Вайссенберга эффекту* и др. Для полимеров в вязкотекучем состоянии

характерно также явление *тиксотропии* — обратимое разрушение структуры в процессе течения, приводящее к падению вязкости.

К свойствам полимеров в вязкотекучем состоянии близки свойства концентр. р-ров полимеров (см. *Вязкотекучее состояние*). М. с. разб. р-ров полимеров близки к свойствам вязких простых жидкостей, причем с ростом концентрации полимера, а также мол. массы вязкость р-ров растет. Даже в очень разб. р-рах полимеров наблюдается градиентная зависимость вязкости (см. *Вязкости аномалия*).

Кристаллическое (аморфно-кристаллическое) состояние. М. с. полимеров в аморфно-кристаллич. состоянии во многом определяются тем, что в этом состоянии полимеры представляют собой своеобразные микроконструкции, состоящие из связанных между собой элементов (кристаллических и аморфных областей) с различными механич. характеристиками. Различные области полимера деформируются по-разному, а в пределах одной области разные макромолекулы напряжены и деформированы также различно. Физич. методы позволяют установить особенности реакции отдельных структурных элементов на механич. воздействие. В частности, исследование смещения рефлексов на широкоуголовых рентгенограммах кристаллич. полимеров при их растяжении позволило рассчитать величины деформации и модули Юнга кристаллич. участков. Рассчитанные модули для всех полимеров превышали модули Юнга, определенные по механич. испытаниям, причем для полиэтилена при растяжении примерно на 10% на долю кристаллич. участков пришлось деформация всего в 0,1%, а модуль Юнга кристаллич. решеток достиг значения 25 000 $\text{Мн}/\text{м}^2$ (2500 $\text{кгс}/\text{мм}^2$), превысив значение механич. модуля Юнга на 2 порядка.

При небольших напряжениях и деформациях благодаря существенному вкладу в общую деформацию деформации аморфных областей М. с. аморфно-кристаллич. полимеров имеют сходство с М. с. аморфных полимеров. При повышении темп-ры происходит уменьшение модуля Юнга, причем при переходе через темп-ру стеклования аморфных участков иногда наблюдается падение модуля, однако не на 4—5, как в случае аморфных полимеров, а всего на 1—2 порядка. Ниже определенной темп-ры аморфно-кристаллич. полимеры, как и аморфные, разрушаются обычно хрупко (исключение составляют полипропилен и нек-рые полиимиды, напр. полипиромеллитимид, сохраняющие способность к большим деформациям до темп-ры -200°C).

При больших напряжениях аморфно-кристаллич. полимеры проявляют вынужденную высокоэластичность. При этом деформируются как аморфные, так и кристаллич. области, разрушаются одни кристаллич. образования и возникают другие. У многих полимеров растяжение в кристаллич. состоянии идет с образованием шейки, в к-рой происходит ориентация макромолекул, сопровождающаяся обычно переходом от сферолитной кристаллич. структуры к фибриллярной; при этом происходит резкое изменение М. с. полимера.

Повышение темп-ры вызывает изменение механич. характеристики — уменьшение прочности, предела текучести, твердости и увеличение ударной вязкости. При темп-ре плавления кристаллич. полимер переходит в вязкотекучее состояние. Этот переход является фазовым, но темп-ра плавления зависит от условий кристаллизации. М. с. аморфно-кристаллич. полимеров зависят от степени кристалличности. Так, с ростом степени кристалличности растет модуль Юнга.

Ориентированное состояние. В одноосном и двухосном ориентированных состояниях могут находиться и кристаллические, и аморфные полимеры. М. с. ориентированных полимеров существенно зависит от степени ориентации. С повышением степени одноосной ориентации возрастает прочность (более чем на порядок),

а деформируемость, как правило, падает. Повышение прочности носит четко выраженный анизотропный характер и происходит только в направлении ориентации; в перпендикулярном направлении прочность, как правило, падает, причем иногда настолько сильно, что может произойти расслоение полимера (волокна). См. также *Ориентированное состояние*.

Зависимость механических свойств от химического строения, состава и надмолекулярной структуры

Реализация при определенной темп-ре физич. состояния полимера с присущим ему комплексом М. с., изменение состояния с изменением темп-ры и особенности механич. поведения в определенном состоянии определяются, в первую очередь, химич. строением и свойствами составляющих полимер *макромолекул*: характером расположения мономерных групп (линейным, с разветвлениями или в виде пространственной сетки), гибкостью полимерной цепи, степенью регулярности ее строения, конкретным строением мономерного звена, от которого зависит межмолекулярное взаимодействие, а также мол. массой и *молекулярно-массовым распределением*.

Выше уже отмечалось различие в реализующихся физич. состояниях линейных и пространственных полимеров и их различное поведение в высокоэластич. состоянии. Появление поперечных связей между макромолекулами приводит к образованию полимерного каркаса и вызывает понижение темп-ры стеклования, в случае достаточно частых поперечных связей настолько резкое, что полимер может перейти из вязкотекучего состояния не только в высокоэластическое, но и непосредственно в стеклообразное (*отверждение* нек-рых термореактивных смол). В стеклообразном состоянии влияние полимерного каркаса проявляется особенно сильно при больших напряжениях (приводит к подавлению вынужденной высокоэластичности). Реализация у линейных полимеров вязкотекучего состояния определяет их термопластичность — способность к многократному размягчению.

Следует отметить, что полимерный каркас может образоваться не только за счет химич. связей, но также благодаря присутствию в полимерной цепи участков, между к-рыми существует сильное межмолекулярное взаимодействие. При этом достигается термолабильность поперечных связей между макромолекулами. Примером таких материалов являются *термоэластопласты* — полимеры, обладающие свойствами эластомеров и термопластичностью, напр. блоксополимеры эластомеров со стиролом, блоксополимеры, имеющие кристаллизующиеся и некристаллизующиеся участки, и нек-рые полиуретаны, у к-рых роль термолабильных узлов играют сегрегированные диизоцианатные блоки. К образованию полимерного каркаса может приводить также введение в полимерную цепь кислотных групп с последующей нейтрализацией их ионами металлов (см. *Иономеры*).

Термодинамич. *гибкость макромолекул* является необходимым условием проявления высокоэластичности. Однако для реализации этого состояния необходима также достаточная кинетическая (механическая) гибкость, зависящая от межмолекулярного взаимодействия и растущая с ростом темп-ры. Все эластомеры являются гибкоцепными полимерами. Жесткоцепные полимеры и гибкоцепные при достаточно сильном межмолекулярном взаимодействии являются пластиками. Сочетание значительной жесткости со способностью к большим деформациям реализуется при наличии между жесткими участками гибких сочленений (нек-рые полиимиды и гетерополиарилены).

Стереорегулярность строения (см. *Стереорегулярные полимеры*) в ряде случаев необходимое условие реализации кристаллич. состояния. Регулярность строения

макромолекулы может оказать решающее влияние на М. с. полимера. Так, атактический полипропилен является эластомером, а изотактический полимер кристаллизуется и обладает волокнообразующими свойствами.

Мол. масса влияет на темп-рный интервал реализации различных физич. состояний аморфного полимера (рис. 3). При малых мол. массах поведение полимера сходно с поведением низкомолекулярных веществ. Увеличение мол. массы ведет к расширению интервала высокоэластичности

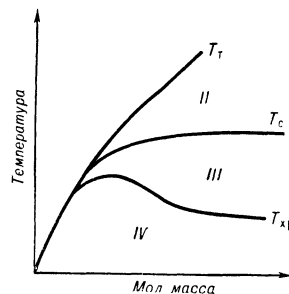


Рис. 3. Зависимость темп-ры текучести (T_{τ}), стеклования (T_c) и хрупкости ($T_{кр}$) от молекулярной массы; I — область реализации вязкотекучего состояния, II — высокоэластического, III и IV — стеклообразного (в области IV полимер разрушается хрупко).

вследствие более сильного влияния мол. массы на темп-ру текучести, чем на темп-ру стеклования. В вязкотекучем состоянии существует критич. мол. масса, при достижении к-рой особенно сильно проявляются упруговязкие свойства (подробнее см. *Вязкотекучее состояние*). Реализация кристаллич. состояния с высокой степенью упорядоченности требует достаточно узкого молекулярно-массового распределения с малой долей низкомолекулярных фракций. Хорошими волокнообразующими свойствами обладают полимеры с мол. массой в интервале $1.5 \cdot 10^4$ — $8 \cdot 10^4$ (см. *Волокнообразующие полимеры*).

М. с. полимерных материалов существенно зависят от вводимых в них добавок: наполнителей, пластификаторов, стабилизаторов, сшивающих агентов, структурообразователей и др. (см. *Ингредиенты полимерных материалов*). Даже при небольших количествах добавок изменение М. с. может быть очень сильным, как, напр., в случае введения сшивающих агентов, вызывающих образование поперечных связей между макромолекулами (см. *Вулканизация, Отверждение*).

Наполнение полимеров различными веществами органич. и неорганич. происхождения в количествах, достигающих более 50% (по массе), а иногда и 90%, приводит к получению композиционно неоднородных материалов с самыми разнообразными М. с.

Наполнение пластмасс волокнистыми материалами является наиболее эффективным способом получения жестких (высокомодульных) и высокопрочных материалов. Пластик на основе волокна бора, например, почти не уступает по прочности стали, имея в 4 раза меньшую плотность. Особенностью армированных материалов является то, что прочность и модуль при сдвиге для них м. б. более чем на порядок меньше прочности и модуля при растяжении (см. *Армированные пластики*).

При заданных химич. строении и составе М. с. пластиков сильно зависят от реализующейся надмолекулярной структуры, что обуславливает зависимость М. с. от условий получения, переработки и последующей обработки полимерного материала. Наиболее подробно изучено влияние особенностей сферолитной структуры на М. с. кристаллич. полимеров. Влияние надмолекулярной структуры на М. с. аморфных полимеров пока практически не изучено, хотя сам факт такого влияния несомненен.

В таблице приведены для сравнения механич. характеристики нек-рых полимерных материалов. Данные взяты из разных источников. Таблица носит не справочный, а иллюстративный характер.

Механические характеристики нек-рых полимерных материалов при комнатной температуре

Полимер	Прочность при растяжении, Mn/m^2 ($кгс/мм^2$)	Модуль Юнга, Mn/m^2 ($кгс/мм^2$)	Относительное удлинение при растяжении, %	Физич. состояние
Резина из натурального каучука ненаполненная	30 (3)	1,3* (0,13)	850	Высокоэластическое То же То же
наполненная	34 (3,4)	7* (0,7)	650	
Резины из синтетич. каучуков	20—50 (2—5)	1—10* (0,1—1)	500—1000	
Полиэтилен низкой плотности	12—16 (1,2—1,6)	150—250 (15—25)	100—600	Кристаллическое То же
высокой плотности	22—33 (2,2—3,3)	550—800 (55—80)	200—900	
Феноло-формальдегидная смола отвержденная	40—50 (4—5)	2000—2500 (200—250)	2—3	Стеклообразное
Полистирол	30—70 (3—7)	2800—3500 (280—350)	1,5	Стеклообразное То же
Полиметилметакрилат	70 (7)	2700 (270)	4	
Поликапролактан ненаполненный пластик (капрон) наполненный стеклопластик (капролон СН)	55—70 (5,5—7)	800—1000 (80—100)	100—150	Кристаллическое То же То же
волокно (капроновый корд)	350—450 (35—45) 740—880 (74—88)	2500—3000 (250—300) 3500 (350)	— 15—20	
Полиэтилентерефталат пленка	170 (17)	3500 (350)	100	Кристаллическое или стеклообразное
высокопрочное волокно (лавсан)	800—1000 (80—100)	5000—16000 (500—1600)	10—20	
Полиимид ПМ (пленка)	160—180 (16—18)	3500 (350)	50—100	—
Стеклопластик СВМ	450—470 (45—47)	35000 (3500)	—	—
Армированный пластик на основе волокна бора	2200 (220)	250 000 (25000)	—	—

* При 300%-ном растяжении.

Зависимость механических свойств от некоторых внешних факторов

Для полимеров характерно *старение* — изменение структуры со временем, сопровождающееся изменением механич. характеристик. Старение может вызываться как химич. процессами (в основном деструкцией), так и структурными перестройками, напр. медленной кристаллизацией. Одним из проявлений старения является *растрескивание* в ряде полимерных материалов, т. е. появление на поверхности изделий и в объеме нарушений сплошности материала, происходящее при незначительных внешних напряжениях или даже в ненагруженном материале. Растрескивание вызывается внутренними напряжениями, обусловленными структурной неоднородностью полимерных материалов и возникающими в процессе получения изделия и его эксплуатации. В массивных изделиях из пластика, особенно армированных, важную роль в возникновении внутренних напряжений играют градиенты температур, появляющиеся в изделии при изменении температуры среды.

Скорость старения существенно зависит от среды, в к-рой оно происходит, и от темп-ры (с ростом последней скорость резко возрастает). Изменение механич. характеристик даже в обычных атмосферных условиях м. б. очень сильным (см. *Атмосферостойкость*). Старение часто идет неравномерно, наблюдается явление насыщения — после резкого изменения М. с. в первые несколько месяцев в последующие месяцы или даже годы М. с. почти не меняются. В др. случаях процесс носит ускоряющийся характер — нек-рое время не наблюдается изменения М. с., а затем происходит их быстрое изменение. Для борьбы с ухудшением механических характеристик в полимер вводят *стабилизаторы*.

Влияние агрессивных сред на М. с. обусловлено тем, что многие вещества, в частности к-ты и щелочи, вызывают протекание в полимерах химич. процессов. Влияние среды м. б. значительным даже тогда, когда она является химически нейтральной. Проникновение воды в микропустоты, имеющиеся в полимере, вызывает изменение деформационных и прочностных свойств, причем действие воды м. б. как пластифицирующим, так и расклинивающим (эффект Ребиндера). Действие среды на поверхность обычно сказывается гл. обр. на прочностных характеристиках.

Действие различных *ионизирующих излучений* при больших дозах приводит к уменьшению прочности, в несколько меньшей степени влияя на деформационные свойства. При этом действие излучения часто носит критич. характер — до определенной дозы прочность не изменяется (у ряда полимеров даже возрастает благодаря эффекту радиационного сшивания), начиная же с некоторой дозы происходит резкое падение прочности (см. *Радиационная стойкость*).

Диапазон «рабочих» темп-р наиболее распространенных полимерных материалов на основе карбоцепных полимеров обычно не превышает 100—150 °С. При более высоких темп-рах происходит резкое изменение М. с. (уменьшение жесткости, прочности, твердости), связанное с приближением к темп-ре текучести аморфных или темп-ре плавления кристаллич. полимеров (см. *Теплостойкость*). Вплоть до темп-р 300—400 °С способны сохранять прочность и жесткость нек-рые гетероцепные полимеры, напр. кремнийорганические, полифениленоксиды, полиимиды, полибензимидазолы. Изменение М. с. перечисленных полимеров обычно бывает связано не с изменением агрегатного состояния, а с термической деструкцией (см. *Термостойкость*).

При низких темп-рах для полимеров характерна хрупкость, что в случае ряда материалов, напр. резин,

приводит к невозможности их эксплуатации (см. *Морозостойкость*).

Высокое давление приводит к существенному изменению M . с. полимеров. Вызвано это тем, что модуль Юнга и модуль всестороннего сжатия полимеров превышают прочность и предел текучести не на 3—4 порядка, как у металлов, а всего на 1—2 порядка. Поэтому при напряжениях, значительно меньших разрушающего, может происходить изменение объема, сопровождающееся существенным изменением взаимодействия структурных элементов полимера. У пластиков с ростом давления происходит повышение темп-ры стеклования, модуля Юнга, прочности при растяжении и сжатии и предела текучести. У полистирола, напр., при комнатной темп-ре и давлении 200—300 Mn/m^2 (2000—3000 $кгс/см^2$) наблюдается переход от хрупкого разрушения к пластическому, причем предел текучести в области давлений выше критического практически линейно растет с повышением давления. Под влиянием высокого давления в полимерах может совершаться перестройка надмолекулярной структуры, как обратимая, так и необратимая.

Лит.: Кобеко П. П., Амorfные вещества, М.—Л., 1952; Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, 2 изд., М., 1967; Алфрейт Т., Механические свойства высокополимеров, пер. с англ., М., 1952; Ферри Дж., Вязкоупругие свойства полимеров, пер. с англ., М., 1963; Тобольский А., Свойства и структура полимеров, пер. с англ., М., 1964; Уорд Й., Механические свойства твердых полимеров, пер. с англ., М., 1974; Бартнев Г. М., Зуев Ю. С., Прочность и разрушение высокоэластических материалов, М.—Л., 1964; Гуль В. Е., Кулезнев В. Н., Структура и механические свойства полимеров, М., 1972; Гуль В. Е., Структура и прочность полимеров, 2 изд., М., 1971; Бартнев Г. М., Лаврентьев В. В., Трение и износ полимеров, Л., 1972; Лодж А., Эластические жидкости, пер. с англ., М., 1969; Рабинович А. Л., Введение в механику армированных полимеров, М.—Л., 1970; Малмейстер А. К., Тамуж В. П., Тетерс Г. А., Сопротивление жестких полимерных материалов, Рига, 1972; Айнби́ндер С. Б. [и др.], Свойства полимеров при высоких давлениях, М., 1973; Конструкционные полимеры, под ред. П. М. Огибалова, М., 1972; Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е., УФН, 106, № 2, 193 (1972); Каргин В. А., Słonimski G. L., Mechanical properties, кн.: Encyclopedia of polymer science and technology, v. 3, N. Y.—la. o.l., 1968, p. 445; Ferry J. D., Viscoelastic properties of polymers, 2 ed., N. Y.—L., 1970; Вучеche F., Physical properties of polymers, N. Y., 1962. (А. М. Ельшивец.)

МЕХАНОХИМИЯ полимеров (mechanochemistry, Mechanochemie, mécanochemie) — раздел химии полимеров, в к-ром рассматриваются иницирование и ускорение химич. превращений высокомолекулярных веществ, а также синтез макромолекул в результате поглощения системой упругой энергии. Процессы превращения химич. энергии в механическую изучает *хеомеханика* полимеров.

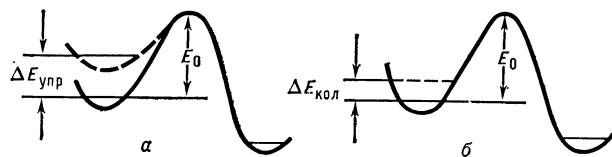
Механохимич. реакции протекают при переработке высоковязких и высокоэластичных полимерных материалов на вальцах, в экструдерах, различных смесителях, при измельчении полимеров в мельницах, при эксплуатации изделий в условиях статических и динамических механич. нагрузок, при различных видах механич. обработки, трении, под действием высоких давлений в сочетании с деформацией сдвига, при прохождении ударных волн, облучении полимеров и их р-ров ультразвуком, интенсивном перемешивании р-ров, их замораживании и др.

Энергетические аспекты M . с. еще четко не сформулированы, экспериментального материала накоплено недостаточно, хотя именно для M . подобные исследования имеют первостепенное значение.

Ускорение химич. реакций в упруго напряженном материале вызвано увеличением внутренней энергии системы, т. е. смещением уровней энергии внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Так, по калориметрич. данным внутренняя энергия при растяжении пленок полимеров может увеличиться на несколько $кдж/моль$, а при воздействии ударных волн — на де-

сятки $кдж/моль$. Как правило, во всех реальных материалах избыточная энергия распределена неравномерно по их объему и всегда существуют локальные области (напр., аморфные прослойки в кристаллических полимерах или др. типы дефектов структуры), где плотность энергии может в десятки и сотни раз превышать средний уровень и соизмерима с энергией химических связей.

Существует несколько механизмов влияния упругих механич. напряжений на протекание химич. реакций: 1) уменьшение энергии химич. связей в упруго напряженном материале вызывает уменьшение энергии активации химич. реакции (см. рис., схема а); 2) сброс на-



Энергетические диаграммы термической (сплошная кривая) и механохимической (пунктирная линия) реакций (E_0 — энергия активации термич. реакции; по оси абсцисс — координата реакции); а — уменьшение энергии связи на величину $\Delta E_{упр}$ под действием упругих напряжений; б — колебательное возбуждение (уровень $\Delta E_{кол}$) связей при рассеивании упругой энергии в тепло.

пряжений в условиях, когда система не успевает совершить работу против внешних сил, сопровождается превращением избыточной упругой энергии в энергию колебательного возбуждения химич. связей; в этом случае реакция идет с более высокой энергией. уровня (см. рис., схема б); 3) при рассеивании упругой энергии в тепло в малых локальных объемах вещества (напр., на неровностях поверхностей трения, в кавитационных полостях, образующихся при ультразвуковом облучении) развиваются высокие давление и темп-ра, благоприятные для химич. превращений; 4) деформирование, разрушение, адгезионное расслаивание и трение полимеров сопровождаются статич. электризацией, электронной эмиссией, люминесценцией; электроны эмиссии и газовой разряд между заряженными поверхностями генерируют активные частицы (радикалы, ионы и др.), способные возбуждать химич. реакцию.

Энергетич. выход механохимич. реакций, т. е. число молекул, прореагировавших в результате затраты определенного количества механической энергии, в самых благоприятных условиях достигает 10^{-1} — 10 молекул на 100 эв (для цепных реакций), приближаясь к энергетическим выходам при радиационных воздействиях.

Кинетика механохимических превращений, т. е. характер зависимости скорости от темп-ры, интенсивности механич. воздействий, физико-механич. свойств материала и др. факторов, определяется в значительной мере соотношением скоростей двух последовательных стадий механохимич. процесса: 1) приложения нагрузки и распределения упругих напряжений в системе и 2) собственно химич. реакции, инициированной напряжением.

В постоянных механич. полях, когда полимер длительное время находится в напряженном состоянии, первую стадию можно не учитывать. В этом случае кинетич. закономерности процесса отражают влияние темп-ры и действующего напряжения на скорость собственно химич. реакции. Тогда выражение для константы скорости реакции имеет вид:

$$k = k_0 \exp \left\{ - \frac{E(\sigma)}{RT} \right\}$$

Для мономолекулярных реакций k — константа ско-

рости, сек^{-1} ; k_0 — предэкспоненциальный множитель, сек^{-1} ; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная темп-ра, К; $E(\sigma)$ — энергия активации механохимической реакции, зависящая от напряжения σ .

Экспериментально установлено, что энергия активации реакций в напряженном полимере (напр., при растяжении в режиме $\sigma = \text{const}$) уменьшена на величину, пропорциональную среднему действующему напряжению:

$$E(\sigma) = E_0 - \gamma\sigma$$

где постоянная E_0 близка по величине к энергии активации термич. реакции в отсутствие напряжений, γ — эмпирич. коэффициент, величина которого зависит от химич. природы и надмолекулярной структуры материала. Предэкспоненциальный множитель k_0 по порядку величины близок к 10^{13}сек^{-1} , т. е. в постоянных механ. полях значения k_0 и E_0 в первом приближении совпадают с соответствующими величинами в ур-нии Аррениуса для обычных чисто термических реакций.

В переменных механ. полях, напр. при циклич. испытаниях материалов, измельчении полимеров в вибрационной мельнице, самой медленной стадией, определяющей скорость всего процесса, может оказаться перераспределение упругих напряжений в системе. Тогда константа скорости механохим. процесса k_M будет пропорциональна скорости перераспределения A в сек^{-1} (величина постоянной A определяется релаксационными свойствами материала и частотой воздействия) и вероятности накопления на данной связи нек-рой критич. энергии деформации U^* , достаточной для иницирования реакции:

$$k_M \approx Af \left(\frac{U^*}{\Delta U_{\text{упр}}} \right)$$

где $\Delta U_{\text{упр}} = \alpha\tau_p I$ — средний уровень запасенной упругой энергии; α — коэфф. пропорциональности, близкий по величине к п. д. процесса; τ_p — время релаксации; I — интенсивность подвода механ. энергии.

Вид функции $f \left(\frac{U^*}{\Delta U_{\text{упр}}} \right)$ в общем случае неизвестен. В нек-рых системах распределение вероятностей описывается экспоненциальным законом и тогда:

$$k_M \approx A \exp \left\{ - \frac{U^*}{\alpha\tau_p I} \right\}$$

В этом ур-нии в явном виде не содержится зависимости скорости процесса от темп-ры, но A и τ_p зависят от темп-ры и резко изменяются в области структурных переходов, прежде всего вблизи темп-ры стеклования. Т. к. с ростом темп-ры время релаксации уменьшается, в переменных механ. полях скорость механохимич. превращений часто характеризуется отрицательным температурным коэффициентом.

Внешне последнее ур-ние похоже на закон Аррениуса, но величина и физич. природа постоянных здесь другие: в показателе экспоненты фигурирует упругая энергия, а предэкспоненциальный множитель A по порядку величины близок к скорости релаксации напряжений (для полимерных стекол $\sim 10^{-4} \text{сек}^{-1}$), что во много раз меньше постоянной k_0 в ур-нии Аррениуса ($\sim 10^{13} \text{сек}^{-1}$).

Эффективность механохимич. превращений в переменных механ. полях увеличивается с ростом интенсивности подвода энергии. Поэтому при технологич. оформлении механохимич. процессов более выгодно оборудование с максимальной энергонапряженностью; при этом частота воздействий должна попадать в границы спектра частот механ. потерь материала (см. *Релаксационные явления*).

Рассмотренные случаи далеко не исчерпывают описания кинетики сложных многостадийных механохи-

мич. реакций в полимерах. Лимитирующей стадией может оказаться транспорт реагирующих частиц друг к другу, процесс образования новой поверхности и др. Константа скорости может изменяться в ходе процесса из-за изменений надмолекулярной структуры, дисперсности, молекулярно-массового распределения и др. причин.

Элементарные стадии механохимических превращений. Как правило, механохимич. реакции в полимерах и их р-рах, в мономерах и системах полимер — мономер протекают по свободнорадикальному механизму. В результате механ. воздействий возникают полимерные или низкомолекулярные радикалы, к-рые далее вступают в реакции замещения, присоединения, распада и гибели (рекомбинация или диспропорционирование). Детальные данные о др. механизмах отсутствуют.

При разрыве макромолекулы образуются два первичных радикала со свободной валентностью на конце цепи. В полимерах винилового ряда это радикалы $\sim \dot{C}H_2$ и $\dot{C}XY$ (X и Y — атомы водорода или др. боковые заместители), в каучуках — аллильные радикалы $\sim CX=CY - \dot{C}H_2$ и т. д. (см. *Механическая деструкция*).

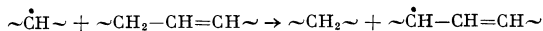
Первичные радикалы $\sim \dot{C}H_2$ отличаются высокой химич. активностью, близкой к активности атомов H и радикалов $\dot{C}H_3$ в реакциях передачи атомов водорода: $\sim \dot{C}H_2 + \sim CHX \sim \rightarrow \sim CH_3 + \sim \dot{C}X \sim$. Энергия активации этой реакции тем больше, чем больше прочность связи C — H в звене $\sim CHX \sim$. В полиэтилене скорость передачи атома водорода сравнительно мала, но и в этом случае период полупревращения при 130 К составляет $10^2 - 10^3 \text{сек}$. Поэтому первичные радикалы $\sim \dot{C}H_2$ можно зарегистрировать только в случае проведения механохимич. реакции при темп-рах ниже 100 К или при механ. обработке замороженного разб. р-ра полимера в химически инертном растворителе. Для аллильных радикалов в каучуках передача атома H не столь характерна.

Реакционная способность радикалов $\sim \dot{C}XY$ подробно исследована в процессах *роста цепи*. В первом приближении константа скорости и энергия активации элементарных реакций присоединения различных мономеров и распада радикалов (*деполимеризация*) сохраняют свои значения и при механохимич. иницировании этих реакций в полимерах и системах полимер — мономер при давлениях, близких к атмосферному. В полимерах, содержащих боковые винильные группы, возможно присоединение радикалов $\sim \dot{C}XY$ (а также др. первичных радикалов) к двойным связям с образованием разветвлений или шивок. При $X = H$ и $Y = CO(OCN_3)$, $OSO(CN_3)$, CN_3 и др. радикалы $\sim \dot{C}XY$ активны при передаче атома водорода.

Вторичные радикалы со свободной валентностью в середине цепи ($\sim \dot{C}X \sim$), как правило, могут участвовать в реакциях распада, передачи атома H и гибели. Их поведение при распаде в общих чертах сходно с поведением радикалов $\sim \dot{C}XY$ при деполимеризации. Распад — реакция, обратная присоединению, и поэтому чем меньше теплота полимеризации, тем меньше энергия активации распада и тем больше вероятность деструкции по месту локализации свободной валентности. В полиметилметакрилате [теплота полимеризации метилметакрилата ок. 55кдж/моль (13ккал/моль)] энергия активации распада радикалов $\sim \dot{C}N \sim$ близка к 67кдж/моль (16ккал/моль), и выше 0°C эти радикалы неустойчивы. Полиметилметакрилат и др. полимеры, характеризующиеся низкой теплотой полимеризации мономеров, относятся к сильно деструктурирующимся

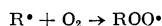
не только при механич. воздействиях, но и в др. процессах, протекающих через стадию образования радикалов $\sim\dot{C}X\sim$ (напр., при радиолизе).

В полиэтилене и др. полимерах, для к-рых теплота полимеризации мономеров достигает $88-92 \text{ кдж/моль}$ ($20-22 \text{ ккал/моль}$), вероятность распада радикалов $\sim\dot{C}X\sim$ меньше вероятности др. возможных превращений радикалов. В полиэтилене преобладает реакция отрыва атома водорода от «слабой» связи $C-H$:

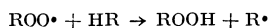


Дальнейшая рекомбинация радикалов приводит к появлению разветвлений или сшивок.

Первичные и вторичные радикалы со свободной валентностью, локализованной на атомах углерода, легко присоединяют молекулу кислорода и переходят в перекисную форму:



Часто эта реакция лимитируется скоростью диффузии кислорода в полимере. Как правило, перекисные радикалы активнее алкильных при передаче атома водорода:



Чередование реакций присоединения кислорода и передачи атома H приводит к развитию цепного окисления (см. *Термоокислительная деструкция*). Длина цепи в большинстве случаев не превышает нескольких звеньев.

Гибель алкильных и перекисных радикалов во многих полимерах происходит при темп-рах ниже темп-ры стеклования, когда подвижность цепей ограничена и скорость диффузии ничтожно мала (коэфф. диффузии $D \ll 10^{-20} \text{ см}^2/\text{сек}$). Возможность передвижения радикалов друг к другу в объеме полимера в этих случаях объясняют различными химич. механизмами перемещения свободной валентности (чередование реакций передачи атома H, деполимеризации, распада с выделением низкомолекулярных радикалов, цепного окисления и др.).

Так, обр., первичные радикалы всегда инициируют дальнейшие химич. превращения, направление к-рых определяется свойствами полимера, среды и добавленных мономерных соединений. В линейных и сетчатых полимерах появляются новые концевые группы (напр., метильные или винильные), меняется концентрация разветвлений и сшивок; в смесях полимеров при рекомбинации радикалов образуются *блоксополимеры*; в системах полимер — мономер возникают новые функциональные группы или инициируется полимеризация и т. п. На этих реакциях основаны механохимич. процессы модифицирования полимеров (см. *Модификация химическая*), регенерации сетчатых полимеров (см. *Регенерация резины*) и др. Вторичные реакции можно предотвратить или замедлить, вводя в систему ингибиторы радикалов (см. *Стабилизация*).

Особенности механохимических превращений в различных механических полях. Роль механич. напряжений заключается не только в инициировании активных частиц, но и в ускорении (или торможении) отдельных элементарных стадий химич. реакций. Пластич. деформации увеличивают скорость бимолекулярных реакций, к-рые лимитируются скоростью перемещения реагирующих частиц в объеме материала; статич. сжатие, наоборот, тормозит эти процессы; сдвиг и растяжение ускоряют распад радикалов со свободной валентностью в середине цепи и т. д. Изменения внутримолекулярной подвижности и надмолекулярной структуры при деформировании полимеров также влияют на протекание химич. реакций. Поэтому направление, скорость и энергетич. выход механохимич. превращений различны в разнообразных механич. полях, отличающихся

величиной и продолжительностью действия напряжений (т. е. уровнем избыточной упругой энергии в материале), характером напряженного состояния (сдвиг, растяжение, сжатие) и интенсивностью процессов рассеивания упругой энергии (переход в тепло, пластич. течение, перестройка надмолекулярной структуры и др.).

При механич. обработке высоковязких и высокоэластичных полимерных материалов на вальцах и в различных пластикаторах, при измельчении полимеров механохимич. реакции инициируются гл. обр. радикалами, образующимися в результате разрыва макромолекул. В мельницах при интенсивности подвода энергии порядка $10 \text{ дж/(см}^3 \cdot \text{сек)}$ скорость инициирования достигает $10^{-5} \text{ моль/(л} \cdot \text{сек)}$, а энергетич. выход 10^{-1} радикалов на 100 эв , то есть к. п. д. «механического» разрыва связей порядка $10^{-1} \%$. При *пластикации каучуков* энергетич. выход меньше, т. к. большая часть энергии расходуется на пластическое деформирование материала.

Рабочее давление в пластикаторах и мельницах, как правило, меньше 10 Мн/м^2 (10^3 кгс/см^2), и константы скорости элементарных реакций радикалов не сильно отличаются от значений, характерных для ненапряженного материала. При *пластикации* и измельчении различных макромолекулярных систем осуществлены синтезы многих *блоксополимеров* (напр., каучука или целлюлозы с мономерами винилового ряда), *привитых сополимеров* (системы полимер — наполнитель), механохимич. полимеризация и др.

Механохимич. превращения при облучении ультразвуком р-ров полимеров или жидких мономеров связаны с возникновением кавитации. В момент смыкания («захлопывания») кавитационной полости заполняющие ее газ и пар адиабатически сжимаются; в результате темп-ра внутри полости повышается до тысяч $^{\circ}C$, а давление — до 10^3 Мн/м^2 (10^4 кгс/см^2). В этих условиях молекулы газа и пара диссоциируют; активные частицы затем переходят в жидкую фазу (в присутствии воды образуются радикалы H и OH, а также электроны), где инициируют химич. реакции, напр. полимеризацию. Химико-акустич. энергия, т. е. та часть акустич. энергии, к-рая затрачивается на образование первичных активных частиц, составляет всего $0,08-0,1\%$ (для водных р-ров), а энергетич. выход не превышает $10^{-3}-10^{-2}$ радикалов на 100 эв .

Захлопывание кавитационных полостей возбуждает ударные волны с амплитудой давления до 10^3 Мн/м^2 (10^4 кгс/см^2). Предполагают, что ударные волны, распространяющиеся в р-ре полимера, разрывая макромолекулы, то есть в этом случае механохимич. превращения инициируются *макрорадикалами*. Химическое применение ультразвука ограничено низким к. п. д. процесса и рационально лишь для достижения результатов, которые нельзя реализовать другими методами (например, в медицине, где ультразвуковую полимеризацию используют для сращивания костных тканей).

При действии высокого давления [до 10^4 Мн/м^2 (10^5 кгс/см^2)] на твердые мономерные внутренняя энергия вещества увеличивается на десятки *кдж/моль*. Возникающие в этих условиях химически активные частицы (по-видимому, низкомолекулярные радикалы) могут вызвать полимеризацию мономеров, однако рост цепей возможен только при одновременном развитии пластич. течения. При сочетании высокого давления с деформацией сдвига выход полимера в первом приближении пропорционален величине сдвиговой деформации, обеспечивающей транспорт молекул мономера к растущим цепям.

Столь же высокие давления [10^3-10^5 Мн/м^2 ($10^4-10^6 \text{ кгс/см}^2$)] создаются в веществе при прохождении ударных волн. Кратковременное ($10^{-7}-10^{-5} \text{ сек}$)

сжатие сопровождается пластик. течением вещества во фронте ударной волны. Остаточный нагрев, как правило, не превышает 10^1 — 10^2 °С. При давлении $\sim 10^4$ Мн/м² (10^5 кгс/см²) и продолжительности воздействия $\sim 10^{-6}$ сек интенсивность подвода энергии доходит до 10^8 Дж/(см²·сек). При ударном сжатии полимеризуются многие мономеры. В оптимальных условиях [например, для метакриламида давление около $1 \cdot 10^4$ Мн/м² ($1 \cdot 10^5$ кгс/см²)] выход полимера достигает 70%; при более высоких давлениях преобладает деструкция образующихся макромолекул. Ненасыщенные высокомолекулярные соединения — каучуки — при прохождении ударной волны мгновенно сшиваются, причем плотность сетки можно варьировать в широких пределах. Сшивание вызвано, по-видимому, разрывами цепей и дальнейшим присоединением радикалов к двойным связям каучука. Энергетич. выход этой реакции составляет ок. 10 швиков на 100 зв.

* * *

Исследования в области механохимии полимеров развиваются в след. направлениях: 1) изучение механизмов и энергетич. превращений в различных механ. полях; 2) применение механохим. реакций для синтеза и модифицирования полимерных материалов и 3) поиски путей торможения нежелательных механохим. процессов, вызывающих падение прочности, повышенный износ и преждевременный выход из строя различных деталей и конструкций из полимерных материалов при их эксплуатации в статических и динамических механ. полях (см. Утомление, Долговечность).

Лит.: Барамбойм Н. К., Механохимия высокомолекулярных соединений, 2 изд., М., 1971; Симионеску К., Опра К., Механохимия высокомолекулярных соединений, пер. с рум., М., 1970; Череза Р., Блок-и привитые сополимеры, пер. с англ., М., 1964; Берлин А. А., Усп. химии, 29, 1189, (1960); Бутягин П. Ю., Усп. химии, 40, 1935 (1971); Бутягин П. Ю., Дубинская А. М., Радциг В. А., Усп. химии, 38, 593 (1969); Регель В. Р., Слущкер А. И., Томашевский Э. Е., Усп. физ. наук, 106, 193 (1972); Журн. ВХО, 28, вып. 1, 73, 80, 90 (1973); Casale A., Porter P., Johnson J., Criogenics, 11, 534, (1971). П. Ю. Бутягин.

МИКРОКАПСУЛИРОВАНИЕ (microencapsulation, Mikroverkapselung, microencapsulation).

Содержание:

Введение	247
Теоретические основы процесса. Технология	248
Пленкообразование из растворов	248
Пленкообразование из расплавов	253
Пленкообразование в результате поликонденсации и полимеризации	254
Применение микрокапсулированных продуктов	255

Введение

Микрокапсулирование — технологич. процесс заключения мелких частиц вещества в тонкую оболочку пленкообразующего материала. В результате М. диспергированное до нужной степени твердое или жидкое вещество превращают в порошок, состоящий из микрокапсул размером от нескольких мкм до нескольких мм. Содержание капсулируемого вещества (КВ) в микрокапсуле обычно составляет 70—85% от массы микрокапсул, но может достигать и 95—99%. Форма индивидуальной микрокапсулы определяется формой частицы КВ (микрокапсулированные жидкости состоят, как правило, из шаровидных частиц). КВ в микрокапсуле может находиться в твердом, жидком или газообразном состоянии и представлять собой индивидуальное вещество, твердые смеси различных веществ, суспензии, эмульсии, р-ры.

Оболочка микрокапсул может иметь толщину от долей мкм до десятков мкм, быть однослойной или многослойной и, в зависимости от свойств пленкообразующего, эластичной или жесткой. В качестве пленкообразующего используют высокомолекулярные соединения

животного и растительного происхождения, напр. белки (желатин, альбумин, казеин), декстраны, производные целлюлозы (метил-, этил-, ацетил-, нитро-, карбоксиметилцеллюлозу), природные смолы (камеди, шеллак), синтетич. полимеры и олигомеры — полиолефины, поливиниловый спирт, поливинилацетат, поливинилхлорид, полиакриламид, эпоксидные и полэфирные смолы, полиамиды, полиорганосилоксаны, а также парафины и стеарины. Пленкообразующим могут служить также металлы, углерод, силикаты, карбиды и др., однако процессы образования микрокапсул с оболочкой из неорганич. материалов в данной статье не рассматриваются.

КВ из оболочек может высвободиться при их механич. разрушении (раздавливании, истирании, ультразвуковом воздействии, плавлении, разрыве изнутри парами или газообразными веществами, выделяющимися при изменении внешних условий), растворении оболочек или в результате диффузии КВ через стенку микрокапсулы при ее набухании в окружающей жидкости. При этом диффузия КВ во внешнюю среду описывается ур-нием первого порядка, а скорость процесса обратно пропорциональна толщине стенки. Самопроизвольное выделение из микрокапсул жидких легколетучих КВ может быть довольно значительным. Предотвратить этот нежелательный процесс можно, подбирая специальные пленкообразующие, создавая многослойные стенки микрокапсул и др.

Теоретические основы процесса. Технология

Существует большое число технологич. приемов получения микрокапсулированных продуктов. Все они основаны на процессах пленкообразования в гетерогенных системах — на границе раздела жидкость — жидкость, жидкость — твердое тело, газ (пар) — жидкость, газ (пар) — твердое тело. По механизму пленкообразования все способы М. можно разделить на 3 основные группы: 1) пленкообразование из р-ров пленкообразующих за счет регулирования их растворимости в данной среде, 2) пленкообразование из расплавов пленкообразующих, 3) пленкообразование в результате полимеризации или поликонденсации низкомолекулярных веществ на поверхности КВ.

Пленкообразование из растворов. В процессах, основанных на этом механизме пленкообразования, используют р-ры пленкообразующего в органич. растворителе или в воде. Для осуществления М. добавляются выделения из многокомпонентных систем, представляющих собой дисперсию КВ в выбранном р-ре, фазы, обогащенной пленкообразующим. Этого можно достичь, изменяя темп-ру р-ра, его рН или испаряя часть растворителя. В результате мелкие капли фазы, обогащенной пленкообразующим, отлагаются на поверхности частиц КВ, образуя сплошную оболочку.

Для выбора параметров процесса используют предварительно построенные диаграммы фазового состояния систем, содержащих два или более компонентов. Свойства двухкомпонентных систем полимер (В) — растворитель (А) характеризуют диаграммой растворимости, в к-рой составы фаз являются функцией темп-ры (рис. 1). В области расслоения, лежащей ниже кривой $A_1 - T_{кр} - B_1$, системы любого состава разделяются на два р-ра. Так, напр., система, характеризуемая нек-рой точкой c , разделяется на фа-

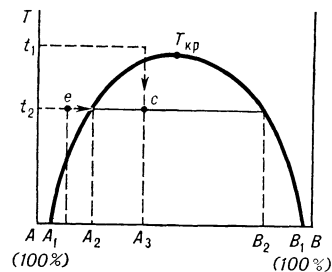


Рис. 1. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы (А — растворитель, В — полимер).

зу состава A_2 , обогащенную растворителем, и фазу состава B_2 , обогащенную пленкообразующим. Вне области расслоения смеси $A - B$ являются гомогенными р-рами. Для осуществления М. используют гомогенные р-ры пленкообразующего (напр., состава A_3), в к-рых вызывают разделение фаз, понижая темп-ру (напр., от t_1 до t_2). Иногда добиваются выделения пленкообразующей фазы в изотермич. условиях, используя исходные гомогенные р-ры состава e с дальнейшим испарением растворителя, в результате чего состав смеси изменяется, напр., по линии ec при постоянной темп-ре t_2 . На практике образования двух фаз достигают в результате одновременного действия двух факторов: удаления растворителя и понижения темп-ры системы.

Для выделения полимерной фазы из р-ров пленкообразующего чаще добавляют третий компонент, являющийся осадителем. На рис. 2 приведена одна из типичных диаграмм состояния трехкомпонентной системы растворитель — полимер — осадитель, характеризующаяся изотермич. условиями расслоения. Область расслоения лежит ниже линии mkn . Исходным р-рам пленкообразующего соответству-

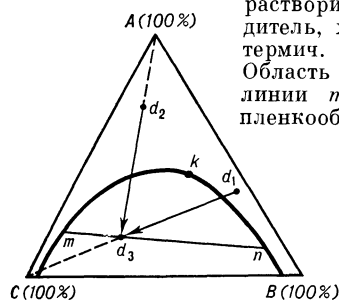


Рис. 2. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы при ограниченной смешиваемости двух компонентов (A — растворитель, B — полимер, C — осадитель). Условия изотермические.

ют точки (напр., d_1 или d_2), лежащие вне области расслоения. В результате добавления к р-ру состава d_1 осадителя C добиваются изменения состава смеси до состава d_3 с выделением фазы состава n , обогащенной пленкообразующим, и фазы состава m , содержащей незначительное количество пленкообразующего. К такому же результату приводит уменьшение содержания растворителя в системе (напр., от состава d_2 до состава d_3) в результате его испарения.

В таблице приведены типичные сочетания компонентов, используемые при М. методом пленкообразования из р-ров.

Компоненты трехкомпонентных систем, используемые при микрокапсулировании методом пленкообразования из растворов

Полимер	Растворитель	Осадитель
Поливинилацетат	Ацетон	Вода
То же	Трихлорэтилен	Гексан
»	Метанол	Бутиловый спирт
»	То же	Изоамиловый спирт
Поливинилстеарат	Бензол	Ацетон
То же	Хлороформ	Метилэтилкетон
»	Керосин	Минеральное масло
Поливинилхлорид	Циклогексан	Глицерол
Нитроцеллюлоза	Ацетон	Вода
Ацетаты целлюлозы	То же	То же
Ацетобутират целлюлозы	Метилэтилкетон	Изопропиловый эфир
Бензилцеллюлоза	Трихлорэтилен	n -Пропиловый спирт
Этилцеллюлоза	Ксилол	Гексан, гептан
То же	Этиловый спирт	Вода
»	Бензол	Кукурузное или минеральное масло
Сополимер стирола с малеиновой n -той	Этиловый или метиловый спирт	Этилацетат, метилэтилкетон, бутилэтилкетон, изопропиловый эфир

Для осуществления М. подготовленное КВ вводят в исходный р-р пленкообразующего, размешивают до мелкодисперсного состояния и, пользуясь одним из описанных выше приемов, вызывают возникнове-

ния фазы, обогащенной пленкообразующим. Выделяющаяся в виде мелких капелек фаза пленкообразующего при дальнейшем перемешивании системы обволакивает частицы КВ с образованием непрерывной оболочки. Для облегчения диспергирования КВ в жидкой среде иногда используют *поверхностно-активные вещества* (ПАВ). При правильном подборе ПАВ их присутствие в системе, содержащей гидрофобное пленкообразующее и гидрофильное КВ, препятствует т. наз. обращению фаз, т. е. обволакиванию капсулирующей фазы частицами КВ. Следует, однако, учитывать, что присутствие ПАВ в оболочках микрокапсул снижает их прочность, ускоряет диффузию КВ и растворение оболочек в жидких средах.

Необходимыми условиями образования оболочки на поверхности частиц КВ являются: нерастворимость КВ в используемой для диспергирования среде и осадителе, большее поверхностное натяжение на КВ по сравнению с поверхностным натяжением фазы, обогащенной пленкообразующим, и малое поверхностное натяжение на границе раздела этих фаз. Важное условие успешного осуществления М. — выделение капсулирующей фазы в жидком виде, т. к. выпадение этой фазы в виде хлопьев приводит к получению микрокапсул с оболочками низкого качества и с низким содержанием КВ.

Формирование пленки на поверхности диспергированных частиц протекает в течение длительного времени, иногда до нескольких часов. После его завершения добиваются затвердевания оболочек, понижая темп-ру системы или разбавляя ее осадителем. При необходимости повышения устойчивости оболочек микрокапсул (напр., к воздействию жидких сред) молекулы пленкообразующего сшивают дифункциональным реагентом. М. завершают отделением микрокапсул от среды с помощью центрифугирования, фильтрования или декантации с последующим промыванием и высушиванием микрокапсул.

Один из вариантов метода М. пленкообразованием из р-ров основан на явлении коацервации — возникновении в р-ре высокомолекулярного соединения капель, обогащенных растворенным веществом (коацервата). Различают простую и сложную коацервацию. Простая коацервация — результат взаимодействия растворенного высокомолекулярного вещества с низкомолекулярным веществом, напр. желатины с сульфатом натрия. Сложная коацервация наблюдается при взаимодействии двух полимеров, молекулы к-рых несут противоположные заряды, напр. при смешении водных р-ров желатины и гуммиарабика. Коацервация возможна при содержании полимера в р-ре в количестве десятых и даже сотых долей процента, причем концентрация вещества в коацерватных каплях может достигать нескольких десятков процентов.

Для осуществления М. с помощью сложной коацервации кроме желатины и гуммиарабика применяют альбумин, казеин, агар-агар, альгинаты, крахмал, пектиновые вещества, карбоксиметилцеллюлозу, сополимеры акриловой k -ты, малеинового ангидрида, полиамиды и поликислоты. Из солей, вызывающих простую коацервацию, наибольшей эффективностью обладает Na_2SO_4 , наименьшей — $LiCl$. Достижение нужного значения рН р-ра, требуемого для коацервации и зависящего от изоэлектрич. точки одного из полимерных компонентов, обеспечивается добавлением щелочных или кислых р-ров или простым разбавлением р-ра. Кроме наличия в системе по крайней мере одного ионного полимерного вещества необходимым условием осуществления М. этим методом является возможность затвердевания оболочек после их формирования на поверхности обволакиваемых частиц. Поэтому обычно используют пленкообразующие, к-рые обладают способностью к *гелеобразованию* при понижении темп-ры.

Наиболее удобен метод коацервации для М. гидрофобных веществ. Типичным примером этого метода служит М. масла в желатиновую оболочку (рис. 3). Диспергирование масла в р-ре желатина, коацервацию и вызревание оболочек проводят при 50—60 °С, т. е. выше темп-ры плавления желатинового геля. При этом происходит обволакивание частиц масла обильным слоем коацервата, содержащего большое количество

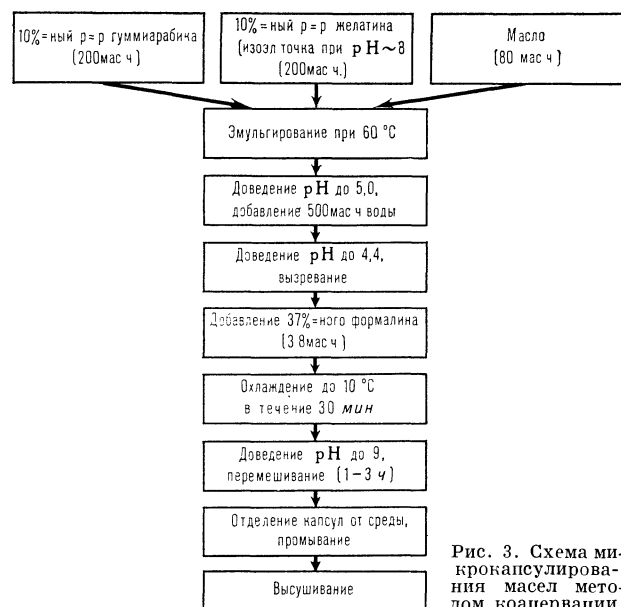


Рис. 3. Схема микрокапсулирования масел методом коацервации.

водной фазы. Понижение темп-ры до 10—20 °С вызывает гелеобразование оболочек, в результате чего становится возможным отделение микрокапсул без их разрушения. Последующая обработка продукта альдегидами в щелочной среде приводит к сшиванию макромолекул с резким снижением набухаемости и проницаемости оболочек в водных средах. Окончательно обезвоживают оболочку, промывая продукт полярными растворителями и высушивая.

При необходимости М. продуктов, хорошо растворимых как в органич. растворителях, так и в воде, описанный процесс дополняют стадией т. н. экстракционного замещения. Для этого микрокапсулы, содержащие какой-либо липофильный органич. растворитель и имеющие проницаемую для низкомолекулярных веществ оболочку, обрабатывают жидким продуктом, предназначенным для окончательного М. Этот продукт постепенно замещает первоначально капсулированный растворитель.

Для М. водных р-ров и воды предложен метод, основанный на использовании т. наз. вторичных эмульсий. В этом случае КВ (водный р-р или воду) эмульгируют в р-ре пленкообразующего в легкокипящем липофильном растворителе и полученную эмульсию вновь эмульгируют в большом избытке воды. Р-р пленкообразующего образует жидкую оболочку вокруг первоначально сформированных капель КВ, к-рая затвердевает при испарении растворителя.

М. описанными выше способами проводят в обычных емкостях или реакторах, снабженных эффективными мешалками якорно-пропеллерного типа, рубашками для нагревания и охлаждения смесей, обратными холодильниками и мерниками. При осуществлении М. из р-ров полимеров в органических растворителях на стадии образования полимерной фазы обычно наблюдается нежелательное явление — внутренние полости

реактора покрываются электроизолирующей пленкой полимера. Поэтому в таких случаях все детали основного аппарата заземляют для предотвращения возникновения разрядов статического электричества (до 15 000 в).

Для отделения микрокапсулированных продуктов используют гл. обр. центрифуги непрерывного действия, в к-рых в последующем осуществляют промывку готовых микрокапсул.

Один из вариантов метода М. пленкообразованием из р-ра основан на высушивании при распылении. По этому способу КВ диспергируют в жидкой среде, содержащей в растворенном или диспергированном виде пленкообразующее. Для осуществления стадии М. смесь распыляют в нагретой камере, в результате чего происходит испарение среды с образованием полимерной пленки на поверхности КВ. При этом необходимо, чтобы среда была легколетучей, а КВ низколетучим.

Способ М. напылением в псевдооживленном слое заключается в том, что образующие псевдооживленный слой твердые частицы КВ орошаются сверху р-ром пленкообразующего в легколетучем растворителе. Процесс проводят в цилиндрич. аппарате (рис. 4). Псевдооживление создается потоком воздуха или инертного газа, скорость подачи к-рого определяется размером и плотностью частиц КВ. Толщина оболочек микрокапсул зависит от скорости подачи и концентрации р-ра пленкообразующего. Необходимый температурный режим в аппарате создается газом-носителем, предварительно нагреваемым (или охлаждаемым) до требуемой темп-ры. Одна из модификаций способа (см. рис. 4б) позволяет микрокапсулировать очень мелкие частицы, склонные к слипанию даже при диспергировании в псевдооживленном слое.

Для этого используют аппарат с центральным усеченным конусом, сквозь к-рый с большой скоростью пропускают газ-носитель. Частицы КВ, поступающие в зону I, разделяются на фракции газом-носителем: часть КВ, содержащая гл. обр. неслипшиеся частицы, увлекается в верхнюю часть зоны I и орошается в псевдооживленном слое р-ром пленкообразующего. Агломе-

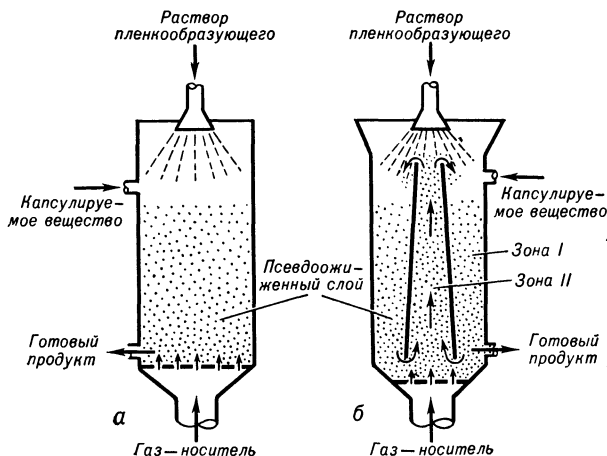


Рис. 4. Схемы аппаратов для осуществления микрокапсулирования в псевдооживленном слое: а — обычный вариант аппарата, б — аппарат для микрокапсулирования веществ, склонных к слипанию.

раты частиц КВ поступают в нижнюю часть аппарата и увлекаются потоком газа в усеченный конус (зона II). Диспергуясь потоком газа-носителя, проходящего зону II с большой скоростью, они поступают в зону орошения. Другая модификация способа основана на замо-

раживании КВ перед введением его в аппарат или в самом аппарате потоком охлажденного газа. Таким образом осуществлено, напр., М. монофенилового эфира этиленгликоля в полистирол.

При М. в псевдооживленном слое производят предварительное измельчение (или гранулирование) и фракционирование КВ. Размер частиц может колебаться в широких пределах, но обычно он составляет от 0,1 до 1 мм. При этом скорость потока газа-носителя варьирует от 10 до 200 м/мин. Отношение (по массе) КВ: пленкообразующее для микрокапсул, полученных методом напыления в псевдооживленном слое, может колебаться от 100:1 до 1:1. Продолжительность процесса составляет от 5 до 20 ч. Метод применяют преимущественно для М. фармацевтич. препаратов с использованием в качестве пленкообразующего зеина, воска, производных целлюлозы, сополимера винилиденхлорида с винилхлоридом.

Пленкообразование из расплавов. По одному из вариантов этого метода КВ диспергируют в горячем масле, содержащем диспергированный расплавленный воск (все три компонента системы не должны смешиваться). Частицы КВ обволакиваются расплавом, к-рый затвердевает при охлаждении. В результате образуются микрокапсулы, способные высвобождать КВ при нагревании, раздавливании или действии неполярного растворителя. По этому способу можно получить капсулы с оболочкой из любого термопластичного материала, плавящегося при достаточно низкой темп-ре, напр. полиэтилена, полистирола.

Ряд способов, относящихся ко второй группе процессов М., основан на принципе «заплавления» и «адающей капли». Общее для этих способов — предварительное формирование тонкой вязкой пленки на поверхности с отверстиями (соплами) малого диаметра, сквозь к-рые продавливается КВ. После прохождения сопла формируется капля в оболочке, затвердевающей в дальнейшем в результате охлаждения или при обработке сшивающими агентами. Для М. этим способом используют центрифугу особой конструкции (рис. 5), состоящую из полого перфорированного ротора, помещенного в центр резервуара с охлаждающим агентом. КВ, не смешивающееся с пленкообразующим, подают в виде жидкости, порошка или р-ра на диск, размещенный внутри ротора. Направления вращения ротора и диска противоположны. Плоскость диска устанавли-

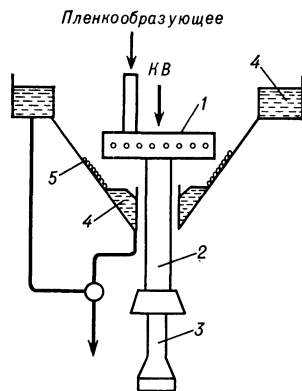


Рис. 5. Схема центрифужного аппарата для микрокапсулирования: 1 — ротор, 2 — вал ротора, 3 — вал внутреннего диска, 4 — охлаждающая среда, 5 — микрокапсулы.

ливают на одном уровне с рядом отверстий в стенках ротора. Расплав пленкообразующего подают изнутри на стенки ротора. Частицы КВ попадают на вязкую мембрану пленкообразующего, закрывающую отверстия, продавливая ее и после обволакивания пленкой вылетают из отверстий стенки ротора в сосуд с охлаждающей средой. Размер частиц при заданном размере отверстий в роторе зависит от поверхностного натяжения пленкообразующего и скорости вращения цилиндра. Этим методом были микрокапсулированы насыщенные р-ры солей, вода и глицерин в различные термoplastы.

Для М. по способу «заплавления падающей капли» используют также аппараты, основной элемент к-рых представляет собой две трубки различных диаметров,

расположенные одна в другой. По наружной трубке подают расплав пленкообразующего, по внутренней — КВ. Выходное отверстие трубок открывается с определенной частотой (ок. 10 раз в сек). Образующиеся микрокапсулы попадают в охлаждающую среду. Таким способом микрокапсулируют вазелиновое масло, содержащее различные витамины, в желатину.

На принципе пленкообразования из расплавов основан также способ электростатической коагуляции. На частицы КВ и капли расплавленного пленкообразующего наводят противоположные по знаку электрич. заряды (этого достигают при раздельном пропускании их в виде аэрозолей сквозь слой газа, ионизированные тлеющими разрядами). Затем потоки разноименно заряженных частиц объединяют, в результате чего происходит коалесценция с образованием микрокапсул. Основными требованиями, предъявляемыми к материалам при проведении этого процесса, являются: высокое поверхностное натяжение жидкого КВ, низкое поверхностное натяжение и хорошая смачивающая способность пленкообразующего по отношению к КВ, а также высокая электрич. проводимость обоих материалов. В ряде случаев этим способом получают капсулы, содержащие до 90% КВ, однако чаще содержание КВ не превышает 50%.

Пленкообразование в результате поликонденсации и полимеризации. Для проведения поликонденсации на границе раздела фаз один из мономеров растворяют в органич. р-рителе, другой — в воде, содержащей незначительное количество катализатора. В одну из фаз вводят КВ. При этом органич. фаза не должна растворять образующийся полимер и смешиваться с водной фазой (см. также *Межфазная поликонденсация*). При введении одной фазы в другую через диспергирующее сопло на поверхности частиц, содержащих КВ, немедленно начинается поликонденсация с отделением всплывающих или погружающихся микрокапсул.

Конденсацией дифункциональных хлорангидридов с диаминными или гликолями получают капсулы с оболочками соответственно из полиамидов или полиэфиров.

М. можно осуществить также в результате проведения на границе раздела двух фаз процессов т. наз. ступенчатой полимеризации. Так, напр., микрокапсулы с оболочками из полиуретанов и полимочевин образуются при взаимодействии диизоцианатов соответственно с гликолями или диаминными.

В качестве пленкообразующих компонентов м. б. использованы также полученные предварительно форполимеры, отверждаемые сшивающим реагентом, растворенным в одной из фаз. В среде диспергируют КВ с первым реагентом. Второй реагент (или реагенты) отдельно растворяют в дополнительном количестве среды и полученный р-р вводят в первоначально образованную эмульсию. В этом случае происходит отложение нерастворимого ПМ по мере его образования сразу на всех диспергированных частицах. Таким образом капсулируют, напр., краситель в среде минерального или растительного масла или органич. растворителя, а также магнитный порошок в среде метакрилатного пластиола в оболочке из полиэтилентерефталата.

М. веществ, устойчивых к воздействию повышенных темп-р (150—200 °С), осуществляют, используя реакцию *полирекомбинации* *n*-ксиленена. Процесс проводят след. обр.: пары *n*-ксиленена из камеры, где происходит термич. распад димера (при темп-рах до 600 °С), направляют в камеру, в к-рой находится в диспергированном виде КВ (при темп-ре ниже 200 °С). На поверхности частиц КВ происходит полирекомбинация с образованием полимера, к-рый сохраняет свои электроизоляционные свойства при очень низких темп-рах и, кроме того, обладает высокой термо- и влагостойкостью (см. также *Поликсилилен*).

М. может осуществляться также в результате полимеризации мономеров на поверхности частиц КВ. Последнее вводят в реакционную среду в твердом или жидком виде. Напр., для М. волокон целлюлозы в толуоле. В дисперсию вводят катализатор типа Циглера — Натта, а затем газообразный этилен. Процесс осуществляют при 40—60 °С. Рост макромолекул происходит с поверхности волокон наружу. Толщина пленки регулируется количеством вводимого этилена и может составлять от 0,5 до 60 мкм, количество полиэтилена в продукте может колебаться от 5 до 90% (по массе). По окончании процесса катализатор дезактивируют добавлением воды, спирта или обработкой воздухом, продукт отфильтровывают или отделяют центрифугированием, а затем высушивают или суспандируют в воде для дальнейшего формования листов. Аналогично капсулируют стеклянные или асбестовые волокна, порошкообразные металлы, пигменты и соли. В США материалы, изготавливаемые этим методом, как и сам метод, получили общее коммерческое название «налкон». Сходным образом осуществляют М. путем полимеризации на границе раздела двух жидких фаз.

При необходимости получения микрокапсул размером от долей мкм до нескольких мкм осуществляют полимеризацию на границе с газообразной фазой. Пользуясь методами получения аэрозолей, КВ диспергируют в среде инертного газа и совмещают со средой, содержащей пары мономера, способного к каталитич. полимеризации. В качестве мономеров используют гл. обр. диолефины, триолефины и виниловые эфиры, отличающиеся большой упругостью паров и высокой реакционной способностью. Катализаторами полимеризации служат обычно газообразные соединения, напр. NO₂, BF₃. Полимеризация должна завершаться в течение 1—2 мин, что определяется непродолжительностью пребывания взвешенных частиц в зоне реакции.

Применение микрокапсулированных продуктов

Заключение различных продуктов в микрокапсулы позволяет: 1) длительно хранить реакционноспособные, неустойчивые и быстропортящиеся вещества, 2) смешивать реагирующие друг с другом или несмешивающиеся соединения, 3) снижать токсичность продуктов, 4) осуществлять постепенное введение продукта в требуемый момент времени и за необходимый период, 5) маскировать цвет, вкус, запах, 6) придавать жидким веществам вид сыпучих продуктов и т. д. Наиболее широкое применение М. находят в производстве клеев, бумаг, фотоматериалов, герметиков, лаков, др. химич. товаров и фармацевтич. продуктов.

М. компонентов клеев позволяет создавать композиции, не обладающие липкостью до момента использования. Такие композиции проявляют свои клеящие свойства при высвобождении компонентов в результате раздавливания капсул или их нагревания. Микрокапсулированные клеи выпускают в виде карандашей или нанесенными на пленки, листы, конверты и т. п. Для снижения липкости до момента использования капсулируют один или несколько компонентов, являющихся растворителями, пластификаторами (для композиций на основе каучуков) или отвердителями. Типичными двухкомпонентными капсулируемыми клеевыми системами являются: силикон—оловоорганич. соединения, полисульфид — двуокись свинца, эпоксидная смола — амин (или эфират BF₃) и др. Из растворителей и пластификаторов капсулируют толуол, дихлордифенил, диалкилфталаты. В капсулированном виде получают *резиновые клеи* (на основе хлоропренового или бутадиенитрильного каучука), а также полиалкилакрилатные и нитро- или этилцеллюлозные композиции.

Широкое применение находит с а м о к о п и р у ю щ а я б у м а г а , позволяющая изготавливать копии

без использования углеродистой копировальной бумаги. Этот эффект достигается нанесением на оборотную сторону листа бумаги тонкого слоя микрокапсул, содержащих в хрупких оболочках бесцветный краситель, окрашивающийся при раздавливании капсул и контакте со слабощелочным или щелочным агентом. Такой агент в виде тонкого порошка адсорбента наносится на лицевую сторону листа.

С использованием микрокапсул получены фотобумага, чувствительная к УФ-лучам, и магнитофонная пленка. М. фототропных материалов позволило исключить из фотографияч. процесса стадию проявления и довести разрешающую способность фотослоев до 1 : 40 000. При создании однослойных материалов для цветной фотографии капсулируют отдельные компоненты, необходимые для получения цветного изображения, а также воду, вводимую в фотослой для безбачкового проявления.

Микрокапсулированные герметики типа полисульфида и вещества, обладающие антикоррозионными свойствами, такие, как хромат цинка, широко применяют в капсулированном виде для нанесения на корродирующие детали и крепежные элементы в самолетостроении. На алюминиевые заклепки наносят микрокапсулы размером 105—420 мкм, содержащие в желатиново-карагениновых оболочках полисульфид или хромат цинка. Монослой из капсул закрепляют на поверхности заклепок алкидными смолами, а затем дополнительно покрывают его защитным слоем поли-*n*-бутилметакрилата. Содержимое капсул высвобождается при их раздавливании в месте крепления в момент создания заклепочного соединения. Производство таких заклепок за рубежом достигло десятков млн. штук.

Весьма перспективно применение микрокапсулированных эластомеров, к-рые вводят в жесткие пластики на стадии синтеза материала или его переработки с целью улучшения комплекса механич. свойств (в первую очередь ударной прочности).

Аналогично капсулированным клеевым композициям изготавливают лаки, содержащие в капсулированном виде один из компонентов (растворитель или катализатор). Микрокапсулируют различные красители (напр., флуоресцентные) с целью повышения их устойчивости к воздействию внешней среды и для облегчения их расфасовки и дозировки. Оболочки микрокапсул таких красителей создают из полимеров, растворимых в используемых для окрашивания жидких средах.

Наиболее хорошо разработана технология микрокапсулирования неполярных органич. растворителей, углеводородных топлив и масел. Микрокапсулированный бензин в виде брикетов может храниться в открытых местах, не требует тары для перевозки, свободно плавает на воде без растекания и допускает сбрасывание с парашютом в труднодоступные районы. Его горение протекает без взрыва и прекращается при использовании обычных средств пожаротушения. Кроме бензина, получают микрокапсулированные бутан, лигроин, керосин, дизельное топливо, смазочные материалы, алифатич., ароматич. и алициклич. углеводороды, к-рые превращают таким образом в сыпучие нелетучие продукты. Осуществляют также М. катализаторов и ингибиторов полимеризации (триэтилентетрамин, дилентриамин, эфират трехфтористого бора, диэтиланилин, перекись бензоила), синтетич. олигомеров и полимеров (полиэфиров, полиамидов, эпоксидных смол) и др. М. применяют для временного изолирования гидридов легких металлов (Be, Li, Mg) от высокореакционноспособных компонентов твердых топлив.

Осуществление М. щелоч позволило создать т. н. ленточные сухие батареи — компактные устройства

для получения электрич. тока. Основой таких батарей является полипропиленовая лента, покрытая с одной стороны перекисью серебра (отрицательный полюс), а с противоположной — цинком (положительный полюс). Помимо этого, на поверхность ленты наносят микрокапсулы с р-ром КОН. Ленту, хранящуюся до момента использования в рулонах, активируют раздуванием капсул между двумя роликами, что приводит к высвобождению р-ра щелочи, в результате чего начинается электрохимич. реакция. Такие элементы предназначены для индивидуального использования космонавтами при проведении работ в космосе.

В ф а р м а ц е в т и ч. п р о м - с т и М. нашло наиболее широкое применение. С помощью М. стабилизируют неустойчивые препараты (витамины, антибиотики, вакцины, сыворотки, ферменты), маскируют вкус горьких и тошнотворных лекарств (касторовое масло, рыбий жир, экстракт алоэ, кофеин, хлорамфеникол, бензидрин), регулируют скорость высвобождения препаратов или обеспечивают их высвобождение в нужном участке желудочно-кишечного тракта, создают новые типы продуктов диагностики. назначения (капсулированные нестабильные реагенты для анализа крови и мочи, терморегистрирующие пленки, а также активированный уголь, ионообменные смолы и т. п.).

Большинство фармацевтич. препаратов подвзргают М. с целью удлинения времени терапевтич. действия с одновременным снижением максимального уровня концентрации препарата в организме. Таким образом сокращают число приемов препарата и ликвидируют раздражающее действие на ткани, вызываемое прилипанием таблеток к стенкам желудка. Гастролабильные препараты заключают в оболочки, устойчивые в кислых средах и разрушающиеся в слабо щелочных или нейтральных средах кишечника. Напр., оболочки из ацетатфалата целлюлозы защищают лекарственные препараты при рН 1,2 и быстро разрушаются при рН 7,5.

Важная область применения М. в фармацевтике — совмещение в общей дозировке лекарственных веществ, не совместимых при смешении в свободном виде. С этой целью, напр., готовят смеси микрокапсулированных аспирина и малеата хлорфениламина. Для диагностич. целей изготавливают пасты и пленки, содержащие микрокапсулы с т. н. жидкими кристаллами нек-рых эфиров жирных к-т и холестерина, изменяющие окраску в момент плавления. Правильный подбор смесей различных эфиров позволяет изготавливать составы, к-рые изменяют цвет в пределах всего видимого спектра в узких интервалах темп-ры. За рубежом выпускаются пленки, изменяющие цвет от голубого до красного при темп-рах от 38 до 37 °С, от 24 до 21 °С и от 51 до 45 °С с точностью измерения температуры 0,25, 1 и 3 °С соответственно. С помощью этих пленок или мазей можно изучать распределение темп-ры на поверхности тела пациентов с целью установления места локализации плаценты, воспалительных процессов, опухолевых образований и в нек-рых др. случаях.

Осуществлено М. активированного угля, ионообменных смол, уреазы и нек-рых др. ферментов, что открывает широкие перспективы для лечения заболеваний печени и почек путем искусственного очищения крови от токсич. веществ и избыточного количества продуктов обмена. М. активированного угля и уреазы позволило создать опытные образцы нового компактного аппарата типа «искусственная почка» с большой рабочей поверхностью и малым объемом, заполняемым кровью. М. ферментов защищает их от дезактивации макромолекулами сыворотки крови, повышая эффективность ферментативного лечения почечной недостаточности.

М. используют с целью предотвращения разложения отбеливателей белья при стирке, для изготовления кремов для обуви, мазей от загара, косметич. товаров и др.

Для космических аппаратов в США разрабатывают защитное покрытие, закрывающее пробойны от попадания микрометеоритов, состоящее из кремнийорганического олигомера и капсулированного катализатора его отверждения. Разрабатывают смеси, предназначенные для создания пеноматериалов в условиях космоса, состоящие из двух мономерных компонентов или из олигомера и воды в микрокапсулированном виде.

Выпускаются микрокапсулированные продукты для химич. чистки одежды и антисептич. средства, нанесенные на бумажные подложки (листы и салфетки). Микрокапсулируют бактерии и вирусы для изучения воздействия на них космич. лучей, родентициды (напр., хлоралозу), различные удобрения, ароматизирующие добавки к сигаретам, гигиенич. салфеткам, пищевым смесям, а также пищевые продукты.

Lum.: L u z z i L. A., J. Pharma Sci., 59, № 10, 1367 (1970); K o n d o T., K o i s h i M., Toso To Toryo, № 191, 77 (1970); F l i n n J. E., N a c k H., Battelle Technol. Rev., 16, № 2 (1967); H e r b i g J. A., в кн.: K i r k — O t h m e r, Encyclopedia of chemical technology, v. 13, 2 ed., N. Y. — [a. o.], 1967, p. 436; G a r d n e r G. L., Chem. Eng. Progress, 62, № 4, 87 (1966); M a t t o n H. W., Internat. Sci. Technol., № 40, 66 (1965); H u b e r H. F., S t r o b l e H. G., Tappi, 49, № 5, 41—A (1966).

А. Б. Давыдов, В. Д. Солодовник.

МИКРОПОРИСТЫЕ РЕЗИНЫ — см. *Кожа искусственная.*

МИПОРА (mipora) — жесткий пенопласт на основе мочевино-формальдегидной смолы. Технологич. процесс производства М. состоит из след. стадий: 1) получение р-ра модифицированной мочевино-формальдегидной смолы, 2) приготовление водного р-ра пенообразователя, 3) получение пенопласта, 4) отверждение пенопласта.

Для получения водного р-ра мочевино-формальдегидной смолы мочевины и формальдегид (в виде 30%-ного формалина) берут в молярном соотношении 1 : (1,7—1,8). Для модификации смолы в реакционную смесь добавляют многоатомные спирты (обычно глицерин) в количестве от 20 до 50% от массы мочевины. Формалин нейтрализуют 10%-ным водным р-ром едкого натра. Содержимое реактора доводят до кипения, затем в реакционную смесь вводят 10%-ный р-р муравьиной к-ты до достижения рН 4,5—5,5. Конденсация продолжается до образования р-ра смолы с вязкостью 25—30 *мл·сек/м²*, или *спз*, к-рый нейтрализуют водным р-ром щелочи. Р-р охлаждают и разбавляют водой до концентрации ок. 30% по смоле.

В качестве пенообразователя при производстве М. применяют водный р-р натриевой соли нефтяных сульфокислот, к к-рому добавляют резорцин — стабилизатор пены. В р-р пенообразователя добавляют также ортофосфорную к-ту, к-рая является катализатором отверждения. Для предотвращения преждевременного образования пены первоначально готовят конц. р-р пенообразователя, к-рый перед употреблением разбавляют водой.

Вспенивание мочевино-формальдегидной смолы производят в цилиндрич. аппарате с вертикальной многолопастной мешалкой. Первоначально в течение 2—3 *мин* взбивают пену из одного пенообразователя. Пена возникает вследствие диспергирования воздуха в р-ре типичного поверхностно-активного вещества — соли нефтяных сульфокислот. Затем к полученной пене добавляют р-р мочевино-формальдегидной смолы, взбивают пенопласт в течение 15—20 *сек*, после чего сливают его в металлич. формы, где подвергают частичной сушке с отверждением. Частично отвержденную М. извлекают и дополнительно отверждают в сушильных камерах в течение 3 *сут* при 30—50 °С.

По др. технологии неотвержденный пенопласт, содержащий дополнительный катализатор отверждения (напр., 5%-ный р-р щавелевой к-ты), получают на месте

применения и заливают в заполняемый объем. Отверждение пенопласта происходит без нагревания.

Нек-рые физич. свойства М. приведены ниже:

Объемная масса, г/см ³	не более 0,02
Коэфф. теплопроводности, вт/(м·К)	
[жк.ал/(м·ч·°С)]	0,03 [0,026]
Показатель паропроницаемости ($\tau = 24$ ч), г/м ² (г/дм ²)	460 (4,6)
Прочность при сжатии, Мн/м ² (кгс/см ²)	0,025—0,05 (0,25—0,50)
Влажность, %	12

М. обугливается, но не загорается в открытом пламени при 500 °С; после введения в нес солей ортофосфорной к-ты или др. *антипиренов* не воспламеняется даже в среде кислорода. М. обладает нек-рой эластичностью (при сжатии на 20% не разрушается), хорошо поглощает звук, особенно в диапазоне от средних до высоких частот. Однако этот материал недостаточно устойчив к действию агрессивных химич. реагентов и легко впитывает влагу. Поэтому при хранении и эксплуатации М. следует защищать пленками из целлофана, полиэтилена и т. п. М. выпускается в виде блоков, плит, крошки или заливочной вспененной композиции. Ее применяют в качестве тепло- и звукоизоляционного материала в строительстве, для изоляции холодильных установок, хранилищ и сосудов для перевозки жидкого кислорода, для заполнения пустотелых конструкций в транспортном машиностроении. Жидкий заливочный мочевино-формальдегидный пенопласт применяют для улучшения структуры почвы, борьбы с ветровой эрозией почвы и др.

Существует тенденция замены блочной М. заливочным мочевино-формальдегидным пенопластом. Объем производства пенопластов на основе мочевино-формальдегидных смол незначителен. Напр., в США он составляет менее 1% от общего объема производства полимерных пеноматериалов.

Промышленное производство пенопласта на основе мочевино-формальдегидной смолы было впервые организовано в США. За рубежом блочные пенопласты на основе мочевино-формальдегидной смолы производят под названиями колфоам (США), фафф (Англия), пиатерм (ГДР), ипорка (ФРГ) и др., заливочные — изошаум (ФРГ), гризошаум (Швейцария).

МИЦЕЛЛА (micelle, Mizelle, micelle) — отдельная частица дисперсной фазы золя, т. е. микрогетерогенной (коллоидной) системы с жидкой дисперсионной средой. М. состоит из кристаллич. или аморфного ядра и поверхностного слоя, включающего сольватно связанные молекулы окружающей жидкости. В зависимости от интенсивности межмолекулярного взаимодействия веществ дисперсной фазы и дисперсионной среды различают лиофобные и лиофильные золи. Строение их мицелл различно.

Л и о ф о б н ы е з о л и термодинамически неустойчивы. Дисперсная фаза в них слабо взаимодействует со средой. Вследствие избытка свободной межфазной энергии такие системы постоянно сохраняют тенденцию к распаду путем самопроизвольного укрупнения коллоидных частиц. Однако агрегативно устойчивые лиофобные золи способны сохраняться годами и десятилетиями без видимых изменений дисперсности. Объясняется это тем, что поверхностный слой М. лиофобных золей образован адсорбированными молекулами или ионами стабилизатора — третьего компонента системы, растворенного в дисперсионной среде. Слой стабилизатора препятствует сближению и слипанию (коагуляции) М. под влиянием близкодествующих сил притяжения. Препятствием к сближению частиц м. б. различные факторы: расклинивающее давление жидкой дисперсионной среды, сольватно связанной молекулами или ионами стабилизатора; электро-

статич. отталкивание одноименно заряженных ионов, окружающих ядро М.; повышенная структурная вязкость защитного поверхностного слоя. Во многих коллоидных системах действуют одновременно все эти факторы.

В случае «классических» лиофобных гидрозолей, стабилизированных электролитами, М. имеет следующее строение. Ядро ультрамикроскопич. размеров окружено двумя слоями противоположно заряженных ионов, т. наз. двойным электрич. слоем. Число положительных и отрицательных зарядов в нем одинаково и поэтому в целом М. электронеутрально. Непосредственно у поверхности ядра расположены потенциалопределяющие ионы. Они с частью ионов другого знака (противоионов) образуют уплотненный адсорбционный слой. Остальные противоионы находятся в диффузном слое. Сильно гидратированный диффузный слой создает вокруг М. ионное «облако», плотность которого постепенно падает по мере удаления от поверхности ядра. Именно диффузный слой обеспечивает защиту М. от коагуляции.

М. лиофобных золей, стабилизированных неэлектролитами, напр. неионогенными *поверхностно-активными веществами* (ПАВ), защищены от коагуляции сильно сольватированными лиофильными группами молекул стабилизатора. Среди многокомпонентных полимерных систем примером типично лиофобных коллоидов могут служить синтетич. латексы — гидрозоли высокомолекулярных соединений, полученных *эмульсионной полимеризацией*. Леофильными коллоидами являются также высокодисперсные системы, возникающие при выделении новой фазы из пересыщенных р-ров полимеров или диспергировании полимерных материалов в присутствии ПАВ-стабилизаторов.

Л и о ф и л ь н ы е з о л и — термодинамически устойчивые системы. Их агрегативная устойчивость не связана с наличием стабилизатора. Поверхностный слой М. в таких системах образован лиофильными группами молекул вещества самой дисперсной фазы. Коллоидные частицы лиофильных золей интенсивно взаимодействуют с окружающей жидкостью и межфазная свободная энергия чрезвычайно мала. Леофильные золи образуются в результате самопроизвольного диспергирования твердых тел или жидкостей под влиянием теплового движения и не разрушаются со временем при сохранении условий их возникновения. Таковы, напр., системы типа критич. эмульсий, возникающих вблизи критич. темп-ры смешения двух жидкостей, водные дисперсии бентонитовых глин, коллоидные дисперсии мыл и синтетич. моющих веществ, а также нек-рых органич. пигментов и красителей.

Типично лиофильные золи образуются при смешении с водой блоксополимеров окиси этилена и окиси пропилена, карбоцепных полимеров с привитыми полиэтиленоксидными боковыми цепями, полиэтиленгликолевых производных жирных к-т, спиртов, аминов и т. п. Все эти соединения составляют обширный класс неионогенных ПАВ. Аналогично обычным жировым мылам они образуют гидрозоли, М. к-рых представляют собой ассоциаты дифильных, т. е. по-разному взаимодействующих со средой различных своими частями, молекул. В каждой такой молекуле длинный углеводородный (гидрофобный) радикал связан с полярной (гидрофильной) группой. Молекула может иметь сложное строение и состоять из нескольких гидрофильных и гидрофобных участков. Десятки или сотни молекул объединяются так, чтобы гидрофобные радикалы сформировали ядро, а гидрофильные группы — поверхностный слой М. Если дисперсионной средой является неполярная органич. жидкость, ориентация молекул в М. м. б. обратной: в ядре сосредоточиваются полярные группы, а гидрофобные радикалы обращены во внешнюю фазу. М.-ассоциаты обратимо распадаются

на отдельные молекулы или димеры при разбавлении системы ниже критической концентрации мицеллообразования. С ростом концентрации структура и форма М. могут существенно меняться.

Термин «лиофильные коллоиды» можно встретить как устаревшее название растворов высокомолекулярных соединений, представляющих собой гомогенные (однофазные) системы. Это связано с тем, что первоначально полимеры рассматривались как особый класс коллоидных систем и им приписывали мицеллярное строение. Причиной заблуждения послужила общность многих свойств (оптич., осмотич., реологич. и др.) золь и р-ров полимеров, а также отсутствие в то время достоверных данных о молекулярном строении последних. Представления о М. как фазовых частицах было перенесено из коллоидной химии в учение о структуре полимерных тел.

Гипотезы о мицеллярном строении полимеров выдвигались и после того, как было доказано существование цепочечных *макромолекул*. Причем на различных этапах развития химии и физики полимеров понятие «М.» трактовалось по-разному. Так, в конце 20-х гг. нашего столетия К. Майер и Г. Марк определяли М. как пучок макромолекул, устойчивый вследствие межмолекулярных взаимодействий и сохраняющийся при растворении полимера. Г. Штаудингер уже в те годы критически относился к мицеллярной теории, считая основной структурной и кинетич. единицей полимерных систем палочкообразную макромолекулу. В дальнейшем новые данные о строении и свойствах полимеров и их р-ров вызвали неоднократный пересмотр взглядов, в основе к-рых лежало представление о М. как основной и универсальной структурной единице полимерных тел. Одной из наиболее распространенных явилась предложенная Фрей-Висслингом модель *б а х р о м ч а т о й* М. Такая М. представлялась пучком длинных гибких макромолекул, к-рые на отдельных своих отрезках настолько хорошо взаимно ориентированы, что образуют кристаллиты. Проходя кристаллиты насквозь, макромолекулы перепутываются друг с другом, образуя аморфные области, а затем вновь попадают в кристаллич. область и т. д.

Представления о строении полимерных тел прошли сложную эволюцию от мицеллярных теорий к современным концепциям структурной физики полимеров (см. *Структура, Надмолекулярная структура, Кристаллическое состояние, Аморфное состояние, Коллоидные полимерные системы*). Несостоятельность мицеллярных теорий строения линейных гомополимеров с однородными по строению цепями макромолекул (напр., целлюлозы, натурального каучука) заключается в отсутствии физич. причин существования устойчивых фазовых частиц коллоидных размеров. Развитие представлений о макромолекулах, не отличающихся от малых молекул природой сил межмолекулярного взаимодействия, исключило возможность научного обоснования мицеллярных представлений о строении полимеров и их р-ров. Здесь следует еще раз подчеркнуть, что имеются в виду макромолекулы, лишенные дифильности в упомянутом выше смысле. Гибкие макромолекулы, содержащие разнородные по полярности участки, в определенных условиях могут давать микрогетерогенные системы типа лиофильных золь. При этом лиофобные группы макромолекул объединяются в ядре коллоидной частицы (напр., белковой глобулы), а лиофильные образуют ее поверхностный слой.

Представления о мицеллярном строении полимеров уступили место новой концепции пачечного строения полимеров, развитой В. А. Каргиным, А. И. Китайгородским и Г. Л. Слонимским (см. *Пачки*).

Лит.: П а с ы н с к и й А. Г., Коллоидная химия, М., 1968; В о ю ц к и й С. С., Курс коллоидной химии, М., 1964; К а р-

г и н В. А., С л о н и м с к и й Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, 2 изд., М., 1967; Ш т а у д и н г е р Г., Высокомолекулярные органические соединения, пер. с нем., Л., 1935. Г. Л. Слонимский, Л. А. Шиль.

МОДЕЛИ РЕЛАКСАЦИИ МЕХАНИЧЕСКОЙ (models of a mechanical relaxation, Modelle von mechanischen Nachwirkung, modèles de relaxation mécanique) — механические, электрические и др. физич. системы, характеризующиеся совпадением математич. описания типичных для них процессов с описанием *релаксационных явлений* в полимерных телах (оригиналах). Это выражается в одинаковости соответствующих ур-ний и однозначности соотношений между переменными в ур-ниях модели и оригинала. Модели механич. релаксации (М.) используются для наглядного представления и изучения сложных релаксационных механич. явлений в полимерных телах, для установления феноменологических и структурных, качественных и количественных закономерностей.

Для описания линейных релаксационных процессов применяются М., состоящие из линейных составляющих элементов. В случае, напр., механич. М. такими элементами служат пружины и жидкостные демпферы. Для нелинейных процессов возможны различные приемы построения М., напр. введением в них нелинейных упругих и неупругих элементов, что эквивалентно замене постоянных коэффициентов в ур-ниях, описывающих механич. поведение элементов моделей, на коэффициенты, зависящие от деформации, механич. напряжения, скоростей их изменения и т. п. Данная статья посвящена наиболее разработанным линейным М.

Следует различать формальные и физич. М. При формальном подходе, напр. в случае механич. М., производно комбинируют пружины с различными коэфф. упругости (жесткостями) и жидкостные демпферы с различными коэфф. сопротивления (вязкостями), подбирая систему той или иной сложности, сколь угодно близкую по релаксационным свойствам к реальным полимерным телам. При построении физич. модели выбор числа и расположения пружин и демпферов, а также их характеристик производят с учетом реальной структуры оригинала. Физич. моделирование возникло значительно позднее формального, поскольку строение и свойства макромолекул стали известны лишь в 30-х годах текущего столетия. Опираясь на эти данные, удалось развить представления о природе механич. релаксационных процессов и деформации полимеров (Я. И. Френкель, П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский, Г. И. Гуревич).

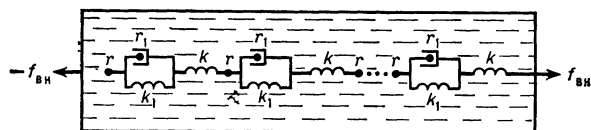
Механические модели. Это наиболее распространенный вид М. Массой составляющих их элементов (пружин и жидкостных демпферов) обычно пренебрегают, т. к. для релаксационных процессов в полимерных телах характерны достаточно медленные изменения деформаций и напряжений, при к-рых силы инерции пренебрежимо малы по сравнению с вязкими силами (если же требуется учет сил инерции, напр. при акустич. исследованиях, то в М. вводят дополнительные массивные элементы).

Простейшими механич. М. являются *Максвелла модель* и *Кельвина модель*, описывающие свойства двух основных типов релаксирующих тел — соответственно упруговязкого (текущего тела, обладающего упругостью) и вязкоупругого (упругого тела с внутренним трением). Однако эти модели дают только качественное и далеко не полное описание релаксационных явлений в полимерных телах. Формально соединяя в единую систему большее число моделей Максвелла и Кельвина с различными характеристиками входящих в них пружин и демпферов, получают М., способные описать механич. релаксационные процессы в полимерных телах с любой степенью точности. При этом любое число параллельно соединенных различных моделей Кельвина полностью эквивалентно одной модели Кельвина

с жесткостью и вязкостью, соответственно равными суммам жесткостей и вязкостей соединенных моделей. Аналогично, последовательное соединение любого числа моделей Максвелла эквивалентно введению одной модели Максвелла, у k -рой обратные величины жесткости и вязкости соответственно равны суммам обратных величин жесткостей и вязкостей соединенных моделей. Однако такое произвольное комбинирование моделей, несмотря на достигаемую этим точность количественного описания, ни в коей мере не соответствует физич. картине изучаемых процессов.

Первая физически обоснованная приближенная М. полимерного тела, учитывающая его упругие, вязкие и высокоэластич. свойства, была предложена в 1939 (А. П. Александров и Ю. С. Лазуркин). Эта модель, если изобразить ее в механич. форме (авторы дали лишь ее математич. описание), имеет вид последовательно соединенных пружины, модели Кельвина и демпфера, что соответствует представлению об аддитивности упругой, высокоэластичной и необратимой (вязкой) слагающих деформации полимерного тела. Эта М., хорошо передавая основные качественные закономерности механич. релаксации полимерного тела, оказала серьезное влияние на развитие представлений о его механич. свойствах.

В 1947 была предложена (В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский) первая физич. М., учитывавшая как аддитивность трех упомянутых слагающих деформации, так и др. особенности строения полимерного тела (взаимосвязанность, длину и гибкость макромолекулы). В этой модели (рис.) каждый сегмент макромолекулы



характеризуется обычной упругостью, высокоэластичностью и вязким сопротивлением окружающей его полимерной среды. Упругость в модели отражена пружиной (жесткость k), высокоэластичность — моделью Кельвина (жесткость k_1 и коэфф. вязкого сопротивления r_1); вязкое сопротивление окружающей среды движению сегмента (коэфф. вязкого сопротивления r) учтено введением взаимодействующего с ней шара; силы инерции не учитываются. Эти три элемента модели сегмента соединены последовательно в соответствии с аддитивностью слагающих деформации. Линейное строение макромолекулы отражено последовательным соединением всех моделей сегментов в единую цепь, а число сегментов n определяется отношением масс макромолекулы и сегмента.

Т. о., для полимера однородного химич. строения, т. е. с одинаковыми сегментами, модель вводит пять физич. параметров — k , k_1 , r , r_1 и n ; значения первых четырех м. б., в принципе, вычислены из молекулярных констант (подобно тому, как рассчитывается модуль упругости кристалла или вязкость жидкости), а пятый задается гибкостью и длиной макромолекул.

Следует заметить, что при переходе от сосредоточенных постоянных к распределенным эта М. превращается в систему, состоящую из струны и вязкой жидкости, причем струна обладает упругостью и высокоэластичностью. Соответствующей упрощенной моделью является упругая струна в вязкой жидкости.

Приведенная на рис. М. упруговязкого полимерного тела превращается в М. вязкоупругого тела, если левый конец цепи прикрепить при помощи пружины к оболочке М., уничтожив этим возможность необратимых перемещений.

Эти М. позволили теоретически проанализировать особенности механич. релаксационных свойств поли-

мерных тел и связать их со степенью полимеризации и гибкостью макромолекул, охарактеризовать температурные зависимости релаксационных процессов (в частности, раскрыть смысл трех физич. состояний аморфных полимеров). Одним из важнейших результатов было физич. обоснование возникновения релаксационного спектра в макромолекулярных системах, ранее вводимого только формально.

Позднее различные формы этой М., по-видимому независимо, предлагались зарубежными учеными (напр., наиболее соответствующая упрощенной форме модели Каргина — Слонимского известная модель «ожерелья»), успешно изучавшими с их помощью свойства р-ров полимеров.

Другие виды моделей. Наряду с механич. М. возможно использование линейных и нелинейных электрических, магнитных, акустических, тепловых и др. Из них чаще встречаются линейные э л е к т р и ч е с к и е М., применение k -рых основано на полной идентичности описания замкнутых электрич. цепей, состоящих из конденсаторов и омич. сопротивлений (а также катушек индуктивности, если необходимо ввести аналог массы), и описания механич. М. Так, при сопоставлении заряда Q и механич. перемещения x , силы тока $I = dQ/dt$ (t — время) и скорости перемещения $v = dx/dt$, обратной величины емкости конденсатора $1/C$ и жесткости пружины k , электрич. омического сопротивления R и коэфф. вязкого сопротивления демпфера r , коэфф. самоиндукции L и массы m оказывается, что известные выражения для электрич. величин по форме эквивалентны соотношениям, связывающим механич. параметры. А именно, урния для разности потенциалов, приложенной к обкладкам конденсатора $U_C = Q/C$, и падения напряжения на омич. сопротивлении $U_R = RI = RdQ/dt$ по форме соответственно эквивалентны выражениям для растягивающей упругую пружину силы $F_k = kx$ и преодолевающей вязкое сопротивление демпфера силы $F_r = rv = rdx/dt$, а электродвижущая сила индукции $E_L = -LdI/dt = -Ld^2Q/dt^2$ и сторонние электродвижущие силы $E_{ст}$ эквивалентны соответственно силе инерции $f_m = -mdv/dt = -md^2x/dt^2$ и внешним силам $f_{вн}$, действующим на механич. систему. При этом для электрических и механич. величин справедливы одинаковые по форме основные соотношения: $E_{ст} + E_L = U_C + U_R$ и $f_{вн} + f_m = F_k + F_r$.

Задав в модельной электрич. цепи начальные распределения электрич. величин, соответствующие реальной механич. системе, можно экспериментально исследовать электрич. релаксационный процесс, совпадающий по своим качественным и количественным характеристикам с механич. релаксационным процессом в изучаемом полимерном теле.

При построении идентичных электрических и механич. М. необходимо учитывать, что в случае последовательного соединения в цепь механич. элементов аддитивными свойствами обладают перемещения, а силы, действующие на любой из этих элементов, равны одна другой, в то время как при параллельном соединении элементов складываются силы, а перемещения одинаковы. Поэтому первому случаю соответствует аддитивность зарядов, т. е. параллельное соединение электрич. элементов М., а второму — аддитивность электрич. напряжений, т. е. последовательное соединение элементов. Как и в случае механич. М., возможен переход от сосредоточенных постоянных к распределенным. Так, напр., в случае упрощенной механич. модели Каргина — Слонимского такой эквивалентной электрич. М. с распределенными постоянными оказывается телефонная линия, т. е. два провода (омические сопротивления), обладающие электрич. емкостью.

Т. о., возможность построения механических, электрических и других М. открывает, при достаточно хоро-

шем соответствии модели оригиналу, пути экспериментального моделирования релаксационных процессов в полимерных телах. Однако существует еще другая, не менее важная особенность М. Она заключается в том, что ур-ния, описывающие свойства М. и идентичные по форме ур-ниям релаксирующего полимерного тела, м. б. проанализированы чисто математич. методами. Это позволяет проводить исследование релаксационных процессов путем анализа свойств одних только ур-ний. Возникло понятие о математических М., позволяющих вообще не привлекать наглядные механические, электрические и др. физич. образы.

Математич. линейные и нелинейные М. лежат в основе современной теории релаксации, теории конструирования и расчета полимерных изделий, в т. ч. деталей машин, а также теории переработки полимеров в материалы и изделия. Они позволяют отразить многие тонкие структурные особенности полимерных тел, моделирование к-рых с помощью физич. систем представляет сложную, почти невыполнимую задачу. Это стало особенно очевидным после обнаружения в полимерах *надмолекулярных структур*, учет к-рых потребовал существенного усложнения обычных моделей. Большие возможности в области разработки математич. моделей открыло применение преобразования Лапласа (Б. Гросс, А. Тобольский, Дж. Ферри), а также дробных интегральных и дифференциальных операторов (Г. Слоимский).

Разработка разных форм М. сыграла и продолжает играть важную роль в создании и развитии современной физики твердых и жидких полимерных тел.

Лит.: Алфрей Т., Механические свойства высокополимеров, пер. с англ., М., 1952, гл. 2; Каргин В. А., Слоимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, 2 изд., М., 1967, с. 134; ДАН СССР, 62, № 2, 239 (1948); Александров А. П., Лазуркин Ю. С., ЖТФ, 9, в. 14, 1249 (1939); Слоимский Г. Л., ДАН СССР, 140, № 2, 343 (1961); J. Polymer Sci., pt C, №16, 1667 (1967); Высокомолекул. соед., 13А, № 2, 450 (1971).

Г. Л. Слоимский.

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРНАЯ полимеров, модификация физическая (structural modification, strukturelle Modifizierung, modification structurale) — направленное изменение физических (прежде всего механических) свойств полимеров, осуществляемое преобразованием их *надмолекулярной структуры* под влиянием физич. воздействий. В отличие от *модификации химической*, при М. с. химич. строение макромолекул сохраняется.

Введение в полимер значительных количеств пластификатора, наполнителя, др. полимера, широко используемое в пром-сти (см. *Пластификация, Наполнение, Совместимость*), не является М. с., поскольку при этом изменение свойств системы обусловлено не только изменением ее физич. структуры, но и состава.

М. с. может быть осуществлена различными путями: внешними механич. воздействиями на твердое полимерное тело (см., напр., *Ориентированное состояние*); изменением температурно-временного режима структурообразования твердого полимерного тела из расплава; изменением природы растворителя и режима его удаления при образовании из р-ров полимеров покрытий, пленок и волокон; введением в полимер малых количеств (не более нескольких %) др. веществ, влияющих на кинетику образования и морфологию надмолекулярной структуры модифицируемого полимера (см. *Структурообразователи*).

Успешное развитие М. с. обусловлено обнаружением многих сосуществующих форм надмолекулярных образований, многообразия соответствующих им физич. структурных превращений. Это потребовало пересмотра упрощенных представлений о полимерных телах как о системах перепутанных *макромолекул*. Влияние механич. воздействий, ранее понимавшееся лишь как

влияние на форму и ориентацию гибких макромолекул, оказалось гораздо более сложным. Напр., при одноосном растяжении полимерного тела происходят различные преобразования элементов его надмолекулярной структуры (разрушение, образование, деформация), особенно разнообразные у кристаллич. полимеров. Соответственно оказалось, что и тепловые воздействия влияют не только на подвижность макромолекул, но и на скорость образования и роста первичных центров разных форм элементов надмолекулярной структуры, а также на скорость их взаимных превращений.

Модифицирование изменением условий получения твердого тела. Структурно-механич. исследования позволили получить представление о влиянии на физич. структуру полимерного тела его механической и тепловой предистории. Это открыло эффективные приемы М. с., основанные на выборе рационального температурно-временного механич. режима формирования полимерного тела из расплава (температура расплава, длительность его выдержки при повышенных температурах, режим охлаждения, давление и др.), а также на преобразовании уже сложившейся надмолекулярной структуры материала или изделия путем механич. воздействий на нее в соответственно выбранных температурных условиях (напр., многократными деформациями, прокаткой).

В случае получения изделий из р-ров полимеров структурно-механич. подход позволил раскрыть влияние природы растворителя и условий его испарения или условий осаждения полимера на процессы структурообразования, что привело к возможности управления ими и формирования изделий (напр., волокон и пленок) с желательной надмолекулярной структурой.

Модифицирование введением малых количеств веществ иного строения. Для воздействия на процессы образования и агрегирования различных элементов надмолекулярной структуры предложено введение в полимер малых количеств поверхностно-активных веществ, к-рые влияют на процессы структурообразования в полимерах так же активно, как и в хорошо известных случаях структурообразования низкомолекулярных веществ. Добавками поверхностно-активных веществ можно изменять размеры и форму элементов надмолекулярной структуры.

Как известно, центрами роста различных надмолекулярных образований являются неоднородности флюктуационной природы, существующие в расплавах и р-рах полимеров (см. *Пачки, Кристаллизация*). Следовательно, регулирование структуры м. б. осуществлено изменением числа таких центров (в случае кристаллизации — это зародыши кристаллизации).

Введение в полимер химически не взаимодействующих с ним высокодисперсных инородных частиц органич. или неорганич. природы, не растворяющихся в его расплавах или р-рах, может вызывать появление в полимере собственных зародышей структурообразования, располагающихся на границе раздела между частью и полимером.

Такие вещества, получившие название искусственных зародышеобразователей, приводят к ускорению структурообразования и возникновению более однородной надмолекулярной структуры. В случае кристаллич. полимеров такое воздействие на физич. структуру и свойства проявляется, напр., в уменьшении размеров сферолитов и соответствующем изменении механич. свойств (рис. 1 и 2). Кроме того, наличие в кристаллич. полимере частиц искусственного зародышеобразователя имеет другим своим важным следствием стабилизацию физич. структуры полимерного тела, восстанавливающейся после плавления и повторной кристаллизации.

Существенно, что для М. с. при помощи искусственных зародышеобразователей не требуется соответ-

вие их собственной структуры и структуры полимера. Они м. б. твердыми (кристаллическими и аморфными), жидкими и даже газообразными, низкомолекулярными или высокомолекулярными веществами. Одно и то же

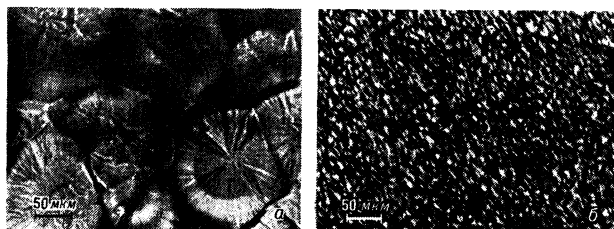


Рис. 1. Влияние частиц искусственного зародышеобразователя на надмолекулярную структуру полипропилена: а — образец, закристаллизованный без зародышеобразователя; б — образец, содержащий 1% (по массе) индиго.

вещество может служить искусственным зародышеобразователем для одного полимера и не являться им для другого, что указывает на существенную роль химич. природы полимера и вводимой частицы, несмотря на отсутствие химич. взаимодействия между ними при М. с. Хотя этот прием М. с. уже имеет практич. значение, механизм зародышеобразования на вводимых

в полимер инородных частицах пока еще изучен мало.

Введение в полимер крупных частиц (воло-

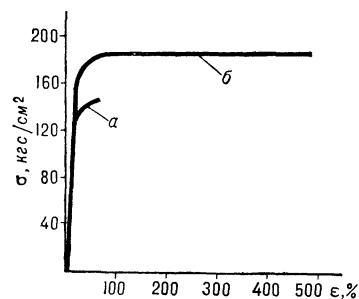


Рис. 2. Диаграмма растяжения образцов полипропилена, закристаллизованных в присутствии зародышеобразователя и без него. Обозначения см. рис. 1 (σ — напряжение, ε — деформация) ($1 \text{ кгс/см}^2 \approx 0,1 \text{ Мн/м}^2$).

конец, отдельных кристаллов) зародышеобразователей приводит к М. с. границах с этими частицами слоев полимера (рис. 3), измененные свойства к-рых влияют на свойства полимерного тела в целом, препятствуя, напр., развитию трещин. Эти эффекты обусловлены не самими частицами зародышеобразователей, а именно М. с. окружающих их слоев полимера. Весьма интересна М. с. поверхностного слоя полимерного тела (рис. 4), осуществляемая контактом его поверхности с пленкой искусственного зародышеобразователя в процессе формования (напр., при прессовании такая пленка м. б. помещена на поверхности прессформы). Поверхностная М. с. позволяет получать твердые полимерные тела с повышенной износостойкостью, а также с пониженной газопроницаемостью.

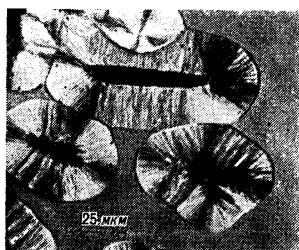


Рис. 3. Картина кристаллизации изотактического полистирола на крупных частицах индиго.

вателей, позволяющие получать как однородные, так и неоднородные по типам и размерам надмолекулярные образования, еще более эффективны при их сочетании. При этом обеспечивается улучшение комплекса свойств полимерного тела в результате М. с. его объема в целом, улучшение механических и др.

свойств в наиболее опасных частях изделия вследствие их армирования модифицированными внутренними слоями, а также создание желательной структуры поверхностного слоя изделия в наиболее ответственных его наружных частях.

М. с. при помощи зародышеобразователей оказалась особенно эффективной при переработке кристаллизующихся полимеров. Значительно меньше изучена такая М. с. в случае стеклообразных и высокоэластич. полимеров, а также расплавов, хотя и для них обнаружен эффект модифицирования.

Следует отметить эффективность сочетания М. с. с приемами химич. стабилизации полимеров, осуществляемого, напр., в случае кристаллич. полимеров искусственным зародышеобразованием частицами стабилизаторов.

Для кристаллизующихся полимеров возможно также совмещение М. с. с синтезом макромолекул путем введения зародышеобразователя в мономер (выбирается зародышеобразователь, не влияющий заметно на химич. строение образующихся макромолекул) или покрытия зародышеобразователем внутренней поверхности реакционного сосуда. М. с. как кристаллических, так и аморфных полимеров в процессе синтеза может осуществляться также путем варьирования режима реакции и изменения химич. природы или физич. структуры среды, в к-рых происходит образование макромолекул. Естественно, что во всех случаях М. с., осуществляемой в ходе синтеза или переработки, необходимо выбирать такие модифицирующие вещества, к-рые не вызывают коррозию оборудования.

Введение в полимер жидких или высокоэластич. веществ др. строения является эффективным приемом М. с. не только для кристаллич. полимеров, но и для аморфных. Хотя механизм их действия в этих случаях не выяснен, но установлено их существенное влияние на механич. свойства полимера. Отнесение такого вида модифицирования к М. с. обусловлено тем, что малое количество добавки вызывает значительное изменение механич. свойств, что м. б. понято только как результат изменения либо самих элементов надмолекулярной структуры, либо взаимодействия между ними. Пример такой М. с. — структурная пластификация, позволяющая введением малого количества пластификатора (десятые и сотые доли %) резко изменить механич. свойства жесткоцепных и нек-рых др.

Рис. 4. Надмолекулярная структура, видимая в поляризованном свете в поперечном срезе с пленки полипропилена (толщина 140 мкм), поверхностно модифицированной с обеих сторон.



аморфных полимеров, а также приемы повышения ударной прочности аморфных твердых полимеров введением в них небольшого количества эластомера, образующего включения микроскопического размера.

* * *

М. с. применяется для улучшения качества волокон (напр., при ориентационном упрочнении, реализуемом вытяжкой в отсутствие или в присутствии зародышеобразователей), для борьбы с самопроизвольным растрескиванием твердых полимеров, для повышения ударной прочности пластмасс, для регулирования структуры полимеров в процессах изготовления изделий (напр., при экструзии, прессовании, образовании полимерных покрытий), для стабилизации их физич. структуры.

Лит.: Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, 2 изд., М., 1967; Соловова Т. И., Механика полимеров, № 1, 5 (1965), № 5,

643 (1966), № 3, 395 (1972): е е же, в кн.: Успехи химии и физики полимеров, М., 1970, с. 232; Андрианова Г. П., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В., Высокомол. соед., 13 А, 266 (1971). Т. И. Соголова.

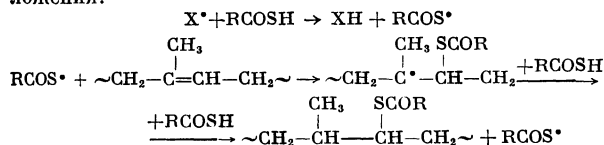
МОДИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКАЯ полимеров (chemical modification, chemische Modifizierung, modification chimique) — направленное изменение свойств полимеров при введении в состав макромолекул малого количества фрагментов иной природы. Все методы химич. модификации (М.) полимеров м. б. классифицированы след. образом:

1. Модификация, основанная на химич. превращении уже синтезированных макромолекул: а) реакции полимера с низкомолекулярным соединением (модификатором), не способным к полимеризации или поликонденсации в выбранных условиях. Сюда относятся процессы, не сопровождающиеся изменением длины цепи (полимераналогичные превращения, внутримолекулярные превращения, реакции концевых групп), сшивание макромолекул низкомолекулярными соединениями; к этой же группе процессов можно отнести образование пространственно-сетчатых структур под действием УФ-облучения или радиации, хотя оно может протекать и в отсутствие химич. агентов; б) реакции полимера с мономером, когда в ходе процесса генерируются растущие цепи, взаимодействующие с полимером с образованием разветвленных или пространственно-сетчатых структур; в) взаимодействие полимера с высокомолекулярным модификатором.

2. Модификация на стадии синтеза полимера.

Модификация, основанная на химических превращениях уже синтезированных макромолекул. Для ряда полимеров наличие концевых групп с подвижными атомами водорода обуславливает сравнительно легкое протекание *деполимеризации* и, следовательно, относительно низкую термостабильность таких полимеров. Это делает необходимым блокирование концевых групп органическими радикалами, достаточно стабильными в условиях переработки и применения полимера. Так, ацетилирование или метилирование концевых ОН-групп полиформальдегида повышает его термостабильность при глубоком вакууме и темп-ре 200 °С в 8—10 раз. Блокирование концевых силанольных групп в полидиметилсилоксановых каучуках, гидроксильных и карбоксильных групп в простых и сложных ароматич. полиэфирах также повышает темп-ру разложения соответствующих материалов.

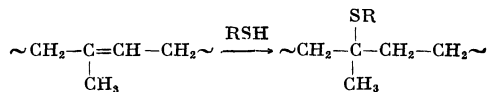
Значительно большие возможности для М. полимеров открываются при использовании реакций присоединения по кратным связям макромолекул (при сравнительно малых степенях превращения), полимераналогичных превращений, протекающих с заменой функциональных групп или раскрытием напряженных циклов. Так, при вальцевании натурального каучука с 0,5—2 моль тиобензойной или тиотрихлоруксусной к-ты (в расчете на 1 моль звена) и инициатором получается материал более регулярной структуры, содержащий звенья различной природы и пространственного расположения:



где R — фенил или CCl₃, X[•] — радикал, образующийся при распаде инициатора. Одновременно с реакцией присоединения протекает *цис-транс*-изомеризация каучука. На основе таких модифицированных каучуков получают резины, обладающие повышенной морозостойкостью, масло- и бензостойкостью.

Перспективы практич. использования имеет метод М., основанный на обработке синтетич. каучуков

(стереорегулярного бутадиенового и изопренового) низкомолекулярными меркаптанами в присутствии динитрила азоизомаляной к-ты, напр.:



При помощи этой реакции можно получить эластомеры с повышенной озоностойкостью и улучшенными физико-механич. свойствами.

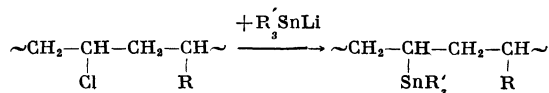
В результате взаимодействия натурального или синтетич. каучука с 3—5% ангидрида малеиновой или другой α,β-ненасыщенной к-ты образуется продукт, к-рый по ряду свойств отличается от исходного каучука. Он нерастворим в бензоле, образует прочные вулканизаты с окислами свинца, цинка и ряда др. металлов и обладает меньшей газопроницаемостью. Процесс можно проводить в р-ре в присутствии источника свободных радикалов (напр., перекиси бензоила) или без инициатора при вальцевании. В последнем случае реакция инициируется полимерными радикалами, образующимися при механической деструкции каучука на вальцах.

В результате превращений, протекающих с частичным замещением, нарушается, как и в случае рассмотренных выше реакций присоединения, химич. однородность и регулярность расположения звеньев, а, следовательно, характер и тип надмолекулярных структур. Так, введение 10—15% связанного хлора в полиэтилен и полипропилен приводит к получению трудно кристаллизующихся эластичных материалов, для к-рых характерно наличие дефектных сферолитов и ленточных образований, а при большом содержании хлора — фибриллярных структур.

Хлорсульфирование полиэтилена смесью сернистого ангидрида и хлора позволяет получить каучукоподобный материал, т. н. хайпалон, при введении 1,3—1,75% связанной серы и 26—29% хлора, т. е. одной хлорсульфоновой группы и одного атома хлора на соответственно 90 и 7 атомов углерода (см. *Полиэтилен хлорсульфированный*). Хлорсульфирование м. б. применено и для модификации свойств полистирола, полибутадиена и стереорегулярных олефинов.

С использованием реакций замещения модифицируют не только насыщенные полимеры, но и эластомеры, содержащие в небольших количествах непредельные звенья. Так, введение в *бутилкаучук* 1,1—1,3% хлора или 2—3% брома облегчает его вулканизацию (благодаря присутствию весьма реакционноспособного аллильного галогена, входящего в звенья изопрена) и позволяет получать более прочные резины.

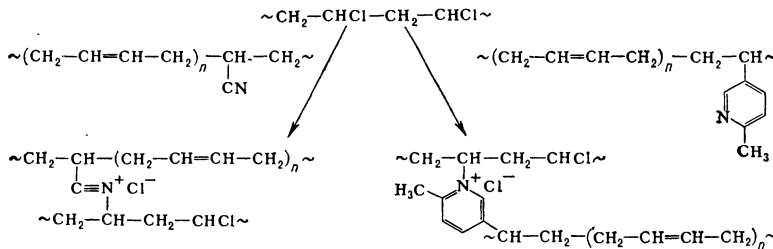
Реакции замещения м. б. применены и для М. насыщенных полимеров, содержащих атомы галогена или др. группы, замещаемые при нуклеофильной атаке. Так, для повышения термостабильности поливинилхлорида или хлорированных полиолефинов представляет интерес введение в их боковые цепи оловоорганич. групп. Это достигается обработкой полимера трифенил- или трибутилоловолитием:



где R — H, Cl. Введение в поливинилхлорид одной станильной группы на 50 звеньев уменьшает константу скорости дегидрохлорирования при 175 °С в два раза.

Интересным примером использования нуклеофильного замещения для М. полимеров является оиевая интерполимеризация хлорсодержащих полимеров с полимерами, содержащими нуклеофильные группы. Эта

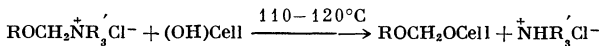
реакция лежит в основе промышленного способа получения ударопрочного поливинилхлорида. Оказалось, что в процессе смешения с поливинилхлоридом бутадиен-2-метил-5-винилпиридинового каучука, содержащего 15—25% винилпиридиновых звеньев, или бутадиен-нитрильного каучука с 15—18% акрилонитрильных звеньев протекают следующие реакции:



В результате при введении 8—10% каучука достигается более чем десятикратное повышение ударной вязкости без заметного изменения темп-ры стеклования. Образующийся интерполимер представляет собой равномерно распределенную фазу системы, играющую роль эластичного армирующего наполнителя.

Реакции функциональных групп макромолекул являются, пожалуй, наиболее широко применяемым методом М. полимеров. Чаще всего таким путем удается направленно влиять на гигроскопичность материала, его адгезию, способность к окрашиванию и структурированию, ионо- и электрообменные свойства, биоактивность и прочность.

При обработке целлюлозы, поливинилового спирта или др. полимеров, содержащих в макромолекуле группы с «подвижным» водородом (—OH, —NH₂, —NHR, —CONH₂ и др.), веществами, способными в мягких условиях замещать атом водорода на длинные алфатические или алкилсилильные радикалы, можно придать материалу гидрофобные свойства и стойкость к действию микроорганизмов. При этом химич. обработка не вызывает разрушения и изменения морфологич. структуры полимера. Так, при поверхностной обработке волокон, пленок и др. изделий из целлюлозных материалов 1—3%-ной водной коллоидной дисперсией окта- или гексадецилхлорметилата пиридина («велан») протекает реакция:



Повышение влагостойкости и устойчивости при эксплуатации в атмосферных условиях достигается, напр., при мягкой обработке целлюлозных и белковых материалов кремнийорганич. мономерами (алкилтриэтоксисилан, алкилтриацетоксисилан, стеароксисилан и др.) или полимерами (полиэтилгидросилан, полиэтилгидрооксисилан). Подробно об этом см. *Гидрофобизаторы*.

Наличие в полимере гидроксильных или аминогрупп делает возможным получение на его основе волокон, химически связанных с красителем. Такой эффект достигается при обработке волокнистого или пленочного материала красителями, содержащими цианурилхлоридные, альдегидные или др. реакционноспособные группы. См. также *Крашение волокон*.

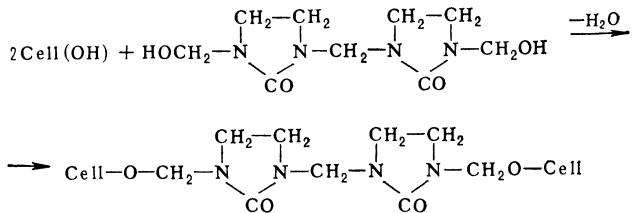
Большую актуальность приобретает проблема М. полимеров с целью придания им биологич. активности. Для введения низкомолекулярных биоактивных соединений в макромолекулы также используются реакции функциональных групп. В случае нерастворимой в воде полимерной основы (целлюлоза и ее производные) получают ткани, волокна и пленки с антимикробным, гемостатическим и др. действием, находящие все возрастающее применение в медицине (см.

Антимикробные волокна, Медицинские нити). При М. водорастворимых полимеров (декстран, поливиниловый спирт) введением в них фрагментов низкомолекулярных лекарственных веществ удается пролонгировать их действие (см. *Полимеры в медицине*).

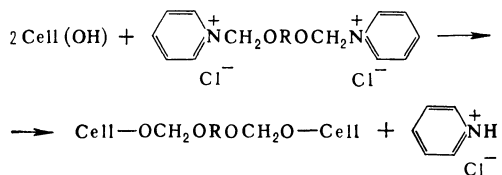
Наличие в макромолекулах гидроксильных, карбоксильных, карбонильных, амидных, эпоксидных групп позволяет осуществить их сшивание даже при малых дозировках реагентов-модификаторов. Так, большое значение в лакокрасочной пром-сти приобретают лаковые композиции, состоящие из карбоксилсодержащих сополимеров (напр., сополимеры бутилметакрилата с 5—10% метакриловой к-ты) и метилольных производных мочевины или меламина. При нагревании происходит взаимодействие COOH-групп с CH₂ОН-группами указанных соединений, в результате чего образуется неплавкий и нерастворимый полимер, по-видимому, пространственно-сетчатого строения.

О сшивании (вулканизации) макромолекул каучука, содержащих карбоксильные группы, см. *Карбоксилатные каучуки*.

М., направленная на создание пространственно-сетчатой структуры, имеет большое значение также в технологии волокнистых материалов. Так, для повышения устойчивости к сминанию целлюлозных тканей их пропитывают водными р-рами или дисперсиями бисметиллоциклоэтиленмочевины, тетраметилолацетилендмочевиной (продукт взаимодействия глиоксаля и мочевины), N,N'-диметил-о-этилентриазоном и др. при pH < 7 и затем 3—5 мин выдерживают при 160 °C. В этом случае происходит сшивание макромолекул, напр.:



Аналогичный эффект достигается и при использовании соеобразных продуктов взаимодействия хлорметильных эфиров гликолей или глицерина с пиридином (сшивание осуществляется при pH > 7—8 и 110—120 °C):



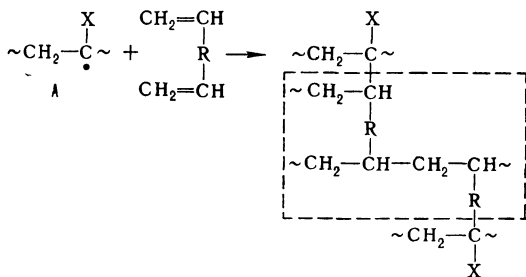
Наряду с описанными выше методами превращения макромолекул в результате взаимодействия с модификатором, не проявляющим полиреакционности, большое значение для М. имеют методы привитой сополимеризации. Т. к. привитые сополимеры содержат более или менее протяженные фрагменты прививаемого вещества-модификатора, они могут сочетать свойства соответствующих полимеров.

М. методами привитой сополимеризации может осуществляться по различным технологич. схемам: 1) в процессе получения полимерного вещества, 2) при его переработке в полимерные материалы и изделия и 3) путем обработки готовых изделий. Второй и третий пути наиболее перспективны с технико-экономич. точ-

ки зрения, т. к. исключают предварительную стадию получения привитого сополимера. Осуществление привитой сополимеризации в условиях сохранения структурной упорядоченности и морфологич. особенностей полимерного вещества позволяет широко варьировать его свойства. Так, напр., прививка атактич. полистирола на изотактический дает материал, сочетающий высокую кристалличность и темп-ру плавления, характерную для изотактич. полистирола, с четко проявляющимися высокоэластич. свойствами атактич. полимера. При этом меняется тип надмолекулярных структур (фибриллярные образования вместо сферолитов и единичных кристаллов).

В отличие от этого М. в разбавленных р-рах, когда привитая сополимеризация может затрагивать каждую отдельную макромолекулу, приводит к получению некристаллизующегося полимера с надмолекулярной организацией, характерной для аморфных высокомолекулярных соединений.

Интересен процесс, в к-ром сам тетра- или полифункциональный мономер или олигомер образует пространственно-сетчатые агрегаты, равномерно распределенные в массе полимера и химически связанные с его макромолекулами, напр.:



(А — элементарное звено модифицируемого полимера с активным центром, образовавшимся в результате действия на полимер инициатора радикальной полимеризации или радиации; пунктиром обведен пространственно-сетчатый агрегат).

Микрогетерогенная структура полученной таким образом системы характеризуется весьма интересным комплексом физико-химических и механич. свойств, в основном обусловленных наличием связанных с полимерными цепями сетчатых образований заданной химич. структуры, играющих роль активного наполнителя-модификатора. Так, взаимодействие каучуков с олигоэфиракрилатами позволяет получать высокопрочные резины без применения наполнителей. Такие резины превосходят стандартные по стойкости к тепловому старению, динамич. выносливости, диэлектрическим и ряду др. свойствам и характеризуются меньшими гистерезисными потерями. Кроме того, введение в каучуки 10—50% (от массы эластомера) жидкого термореактивного олигоэфиракрилата в 5—7 раз снижает вязкость смеси, что резко облегчает переработку и позволяет создать более рациональные методы формования резиновых изделий.

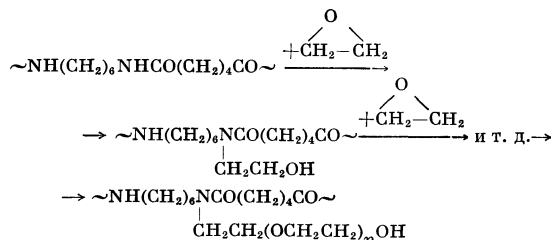
Описанный метод М. осуществляется на стадии переработки. Он оказался весьма перспективным для улучшения технологических и эксплуатационных свойств различных промышленных полимеров — поливинилхлорида, полиакрилатов, эфиров целлюлозы, поливинилбутираля.

Образование микрогетерогенной структуры происходит и при иницированной привитой сополимеризации дифункциональных мономеров с каучуками. На этом основан промышленный метод получения ударопрочного полистирола: 5—8% бутадиенового или изопренового каучука растворяют в стироле и далее ведут

полимеризацию при повышении темп-ры до 150 °С. В результате образуется материал с высокой прочностью при динамич. изгибе (в 8—10 раз большей, чем у немодифицированного полимера).

Используя методы радиационной привитой сополимеризации, введение в полимер группы, распадающейся с образованием радикалов, применяя мягкие окислители или смеси перекисных инициаторов с восстановителями удается осуществить М. готовых полимерных материалов и изделий. Так, промышленное значение получил способ прививки полиакрилонитрила к вискозному штапельному волокну путем его пропитки водорастворимой иницирующей системой ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{+2}$) и последующим взаимодействием с мономером. Такое волокно сочетает свойства гидратцеллюлозных волокон (высокая гидрофильность, накрашиваемость, устойчивость к истиранию и др.) со свойствами, типичными для полиакрилонитрильных волокон (шерстеподобный гриф, устойчивость к действию микроорганизмов, высокая светостойкость и др.).

Для М. полиолефиновых волокон и пленок оказался перспективным метод радиационной привитой сополимеризации мономеров (акрилонитрил, винилхлорид, акриловая к-та и др.) в р-ре или из газовой фазы. Миграционная привитая сополимеризация окиси этилена нашла применение для повышения гидрофильности и накрашиваемости полиамидов, напр.:



Модификация на стадии синтеза полимера. Введение в макромолекулы небольшого числа звеньев, содержащих эпоксидные, гидроксильные, amino- или карбоксильные группы, повышает адгезию полимеров к полярным поверхностям, температуру стеклования, твердость и способность к накрашиванию. Наряду с этим такие полимеры обладают способностью к различным реакциям с низкомолекулярными веществами, что расширяет возможности их М. Так, наличие в полимере звеньев с пероксидными группами придает ему способность к привитой сополимеризации и сшиванию. В результате радикальной эмульсионной сополимеризации бутадиена и стирола с 5—10% мономера, содержащего трет-бутилпероксидную группу, образуются каучукоподобные сополимеры, способные к вулканизации за счет перекисных групп и аллильных водородов.

Принципиально иной эффект м. б. достигнут при синтезе полимеров, содержащих малые количества звеньев с группами, способными разрушать гидронперекиси, иницирующие окислительную деструкцию полимеров. В этом случае резко повышается фото-, термо- и радиационная стабильность полимера. Так, в результате радикальной сополимеризации метилметакрилата или стирола с 1—3% тиоалкилакрилата общей ф-лы $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})\text{COORSR}'$ (X = H, CH_3 ; R — алкил с 1—4 атомами С; R' — алкил с 2—12 атомами С) образуются полимеры, выдерживающие длительное нагревание при 280 °С, тогда как немодифицированные контрольные полимеры в этих условиях почти полностью деструктурируются.

Большой интерес представляют сополимеры α -олефинов с неопределенными моно- или дикарбоновыми к-тами, в к-рых часть групп нейтрализована ионами

металлов I или II групп периодич. системы. Такие сополимеры обладают высокой прочностью, адгезией, стойкостью к растворителям и рядом др. ценных свойств, по-видимому обусловленных сильным межмолекулярным взаимодействием (см. также *Иономеры*).

Лит.: Берлин А. А., Усп. хим., 29, в. 10, 1189 (1960); Берлин А. А. [и др.], Хим. пром-сть, № 2, 20 (1962); Берлин А. А. [и др.], Кауч. и рез., № 6, 9 (1969); Плате Н. А., в кн.: Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, М., 1968, с. 250; Пуриносон Ю. А. [и др.], Высокомолекуляр. соед., 10Б, № 4, 257 (1968); Лившиц Р. М., Роговин З. А., в кн.: Прогресс полимерной химии, 1968, под ред. В. В. Коршака, М., 1969, с. 158; Химические реакции полимеров, под ред. Е. Фетеса, пер. с англ., т. 1—2, М., 1967; Пучин В. А. [и др.], Высокомолекуляр. соед., 10Б, № 7, 530 (1968); Пучин В. А. [и др.], там же, 11А, № 4, 789 (1969); Берлин А. А., Plast. u. Kaut., 20, № 10, 728 (1973).

МОДИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН (modification of chemical fibres, Modifizierung von Chemiefasern, modification des fibres chimiques) — направленное изменение строения или состава волокон, в результате чего они приобретают новые свойства. М. х. в. — основное направление усовершенствования вырабатываемых в производственных условиях искусственных и синтетич. волокон. Путем модификации можно значительно улучшить потребительские свойства отдельных типов химич. волокон и тем самым расширить области их применения, повысить конкурентоспособность с др. типами природных и химич. волокон.

В зависимости от того, какие процессы протекают при М. х. в., все методы, ведущие к направленному изменению свойств волокон, м. б. разделены на физические и химические (это соответствует общей классификации методов модификации полимеров — см. *Модификация структурная, Модификация химическая*).

Химическая модификация волокон. Эта группа методов получила применение при производстве различных типов синтетич. волокон, а в последние годы — и в производстве искусственных волокон. Ниже описаны наиболее распространенные методы химической модификации.

Синтез привитых сополимеров. Этот метод М. х. в. получает все более широкое применение, особенно для *вискозных волокон*. Прививка может осуществляться по различным технологич. схемам: 1) к исходному волокнообразующему полимеру с последующим формованием волокна из образовавшегося привитого сополимера, 2) к сформованному волокну и 3) к готовым текстильным изделиям. Свойства модифицированных волокон могут широко варьироваться в зависимости от типа прививаемого мономера и условий проведения процесса.

Первая из упомянутых технологич. схем проверена в опытно-промышленных масштабах. Прививка к исходному полимеру м. б. использована, напр., для модификации эфироцеллюлозных волокон, в частности ацетатного волокна.

Как правило, прививка осуществляется на готовые волокна или, что наиболее целесообразно, непосредственно на *прядильной машине* в процессе формования волокна. Последний вариант реализован, напр., путем прививки мономеров к свежеформованному вискозному волокну, содержащему нек-рое количество тиокарбонных группировок.

Осуществление прививки значительных количеств др. полимеров к готовым изделиям (тканям, трикотажу) в обычных случаях нецелесообразно, т. к. при этом толщина нити увеличивается, соответственно повышается плотность изделия и увеличивается внутреннее напряжение в материале. Последнее резко ухудшает один из важнейших показателей, определяющих эксплуатационные свойства изделия, — т. наз. устойчивость к раздиру. Этот вариант оформления процесса м. б. рекомендован только при прививке небольшого количества синтетич. полимера (не более 3—5% от

массы исходного материала), локализуемого на поверхности материала и обеспечивающего придание ему требуемых свойств, напр. при получении тканей, обладающих водо- и маслоотталкивающими свойствами, путем прививки фторсодержащих мономеров.

В зависимости от требуемых результатов и условий процесса к исходному полимеру м. б. привито различное количество синтетич. полимера, причем масса привитого полимера м. б. даже больше массы исходного. Однако модификацией обычно называют процесс, при к-ром это количество не превышает 30—50%.

В зависимости от характера привитого полимера, в частности от содержания в нем полярных или неполярных групп, абсолютная прочность волокна может снижаться или несколько повышаться. Уд. прочность волокон, рассчитанная на единицу сечения, обычно снижается в результате увеличения диаметра (толщины) нити после прививки.

Для синтеза привитых сополимеров могут быть использованы, в зависимости от химич. состава исходного полимера и наличия в нем различных реакционноспособных групп, разнообразные методы (см. *Привитые сополимеры*). Так, для синтеза привитых сополимеров целлюлозы, содержащей реакционноспособные ОН-группы, наряду с полимеризацией м. б. применена поликонденсация. Однако в промышленном масштабе используется только метод радикальной полимеризации.

Для образования *макрорадикала* в волокнообразующем полимере принципиально м. б. использованы все известные методы иницирования полимеризации, однако для практич. использования наиболее перспективны окислительно-восстановительное иницирование и обработка ионизирующим излучением (см. *Иницирование полимеризации, Радиационная полимеризация*). Первый метод м. б. осуществлен только на полимерах с реакционноспособными группами, к-рые могут являться одним из компонентов окислительно-восстановительной системы, в частности для целлюлозы, поливинилового спирта и полиамидов.

С точки зрения технико-экономич. показателей М. х. в. методом привитой радикальной сополимеризации особенно целесообразна при выполнении след. условий:

1. Реакция проводится в водной среде — в водных р-рах или водных эмульсиях мономеров. Использование органич. растворителей допустимо только в отдельных случаях, когда образование стабильных водных эмульсий мономеров невозможно (напр., при прививке нек-рых типов фторсодержащих мономеров). Перспективен метод непрерывной прививки к нитям или готовым изделиям с использованием паров мономеров. При удачном аппаратном оформлении процесса этот вариант может получить практич. применение.

2. Образование гомополимера в результате побочной реакции устранено или сведено к минимуму. В противном случае значительно повышается непроизводительный расход прививаемого мономера и появляется необходимость в дополнительной сложной операции — экстракции гомополимера из привитого сополимера органич. растворителями. Выполнение этого требования возможно путем подбора соответствующих условий процесса и, в частности, состава окислительно-восстановительной системы, определяющей соотношение скоростей иницирования (образование макрорадикала), роста и обрыва растущей цепи.

3. Прививка производится в условиях, исключающих значительную деструкцию и, соответственно, снижение показателей механических и физико-химич. свойств исходных волокон.

4. По возможности процесс осуществляется в аппаратуре, имеющейся на заводах химич. волокон или на текстильных (отделочных) фабриках.

В зависимости от требований к свойствам получаемого химически модифицированного волокна и условий процесса прививаемые цепи синтетич. полимера м. б. локализованы на поверхности или распределены по всему объему волокна. Для ряда модифицированных волокон, обладающих масло- и водоотталкивающими, кислотостойкими, бактерицидными и гнилостойкими свойствами (см. *Антимикробные волокна*), достаточно осуществить прививку на поверхности волокна, в то время как при получении, напр., *ионообменных волокон* необходимо, чтобы процесс проходил во всем объеме полимера.

Используя метод синтеза привитых сополимеров, удалось получить химич. волокна с самыми различными свойствами. Нек-рые из этих свойств м. б. приданы и др. способами, в частности путем пропитки или введения добавок, однако только химически модифицированные текстильные материалы устойчиво сохраняют приобретенный эффект при различных обработках, в частности при стирке, истирании, многократных деформациях и др.

На основе привитых сополимеров созданы, в частности, огнезащитные химические волокна (с различными фосфорсодержащими соединениями — см. *Огнестойкость*), водоотталкивающие (с фторорганич. полимерами, полидиенами, полистиролом или др.), кислотостойкие (с различными гидрофобными полимерами, затрудняющими диффузию водных р-ров внутрь волокна), маслоотталкивающие (с фторсодержащими полимерами), биологически активные, антимикробные и ионообменные.

Синтез линейных сополимеров, содержащих в макромолекуле небольшое количество (5—15% от массы сополимера) второго мономера. При этом можно, напр., повысить эластичность соответствующего гомополимера и, следовательно, получаемого из него волокна. В результате введения в макромолекулу второго мономера, содержащего полярные функциональные группы, в большинстве случаев улучшается гигроскопичность и окрашиваемость волокна. Этот вариант широко используется для модификации свойств волокон из карбоцепных синтетич. полимеров и м. б. применен для модификации нек-рых синтетич. гетероцепных волокон, в частности полиамидных (изменение темп-ры плавления, окрашиваемости, растворимости).

Образование «сшивок» (химич. связей) между макромолекулами путем обработки волокон различными би- или полифункциональными соединениями. Достижимый результат — значительное повышение термостойкости, устойчивости к многократным деформациям, снижение набухаемости и растворимости. Это пока единственный метод, обеспечивающий получение несминаемых тканей как из природных, так и из искусственных целлюлозных волокон.

Преобразование реакционноспособных функциональных групп в молекуле полимера (метод *полимераналогичных превращений*). Этот метод нашел известное практич. применение для повышения прочности в мокром состоянии и эластичности упрочненного вискозного штапельного волокна путем его поверхностного ацетилирования, для увеличения гидрофильности и улучшения окрашиваемости полиакрилонитрильного волокна в результате частичного омыления нитрильных групп.

Физическая модификация волокон. Среди этой группы методов М. х. в. наибольшее значение имеют след.: а) ориентация путем вытягивания волокна, осуществляемая, как правило, с полной или частичной релаксацией волокна (см. также *Формование химических волокон*); в результате улучшаются механич. свойства волокна — повышаются прочность в сухом и мокром состояниях, начальный модуль, устойчивость к много-

кратным деформациям; б) введение малых добавок в р-р или расплав волокнообразующего полимера — стабилизаторов, в частности *антиоксидантов* и *светостабилизаторов* (при этом значительно повышается срок службы изделий), бактерицидных веществ (см. *Антимикробные волокна*) и др.; в) формование волокон из смесей полимеров (из р-ров или расплавов), позволяющее получать волокна, сохраняющие ценные свойства каждого из компонентов, входящих в состав смеси.

Ряд методов физич. М. х. в. осуществляется обработкой уже готового волокна. Сюда, напр., относится все пути получения *высокообъемных нитей*, в том числе бикомпонентных (см. *Бикомпонентные волокна*).

Лит.: Роговин З. А., *Химия целлюлозы*, М., 1972; его же, *Основы химии и технологии производства химических волокон*, 4 изд., М., 1974; его же, *Химические превращения и модификация целлюлозы*, М., 1967.

З. А. Роговин.

МОДУЛЬ (модуль упругости) в технологии и физике полимеров (*modulus*, *Modul*, *module*) — мера жесткости материала, характеризующая сопротивление развитию упругих (обратимых) деформаций и равная отношению напряжения к обратной деформации, отвечающей этому напряжению. В зависимости от вида напряженного состояния различают модуль растяжения (сжатия), модуль сдвига и объемный модуль (модуль всестороннего сжатия).

Модули идеально упругих тел. Понятие о М. как характеристике упругости возникло для идеально упругих тел, у которых напряжение σ пропорционально относительной обратной деформации ϵ , и тогда М. определяется как отношение σ/ϵ . Для изотропного идеально упругого тела между модулями одноосного растяжения (модулем Юнга) E , сдвига G и всестороннего сжатия K существуют след. соотношения:

$$G = E/2(1 + \mu); \quad K = E/3(1 - 2\mu)$$

где μ — коэфф. Пуассона, представляющий собой отношение относительного поперечного сжатия к относительному продольному удлинению при одноосном растяжении. Для несжимаемого тела $\mu = 0,5$ и поэтому $G = E/3$ и $K \rightarrow \infty$.

Для анизотропного тела число М. зависит от порядка симметрии. В наиболее общем случае (кристаллы триклинной сингонии) число независимых М. составляет 21, по мере повышения порядка симметрии оно снижается до 3 (для кубич. кристаллов) и для полностью изотропного тела — до 2.

Эти общие представления о М. широко используют при описании механич. свойств любых тел, способных к накоплению обратимых деформаций. Применительно к полимерам понятие о М. было обобщено для таких систем и режимов деформирования, когда σ непропорционально ϵ , изменяется во времени при $\epsilon = \text{const}$ и т. д. Для полимерных материалов вследствие доминирующей роли релаксационных явлений в проявлении комплекса их механич. свойств М. зависит от режима деформирования (продолжительности, скорости, частоты и т. п.), темп-ры, а также от особенностей строения полимерного материала и его термомеханич. предьстории. В анизотропных полимерах, в частности в ориентированных и армированных пластмассах, М. зависит от направления деформирования при его измерении.

Т. к. в реальных полимерных материалах обычно отсутствует пропорциональность σ и ϵ , определение М. как отношения σ/ϵ носит эффективный (эквивалентный) характер. Наиболее близки к идеально упругим телам аморфные полимеры в стеклообразном состоянии и до нек-рой степени в высокоэластич. состоянии в средней части плато высокоэластичности (когда низки

диссипативные потери) в области малых деформаций, а также монокристаллы кристаллич. полимеров.

Модули в равновесных условиях. Зависимость $\sigma(\epsilon)$ в равновесных условиях определяют при статич. режимах нагружения (когда один из механич. параметров, т. е. напряжение или деформация, поддерживаются постоянными) после полного завершения процессов механич. релаксации. Вычисленное из этой зависимости отношение σ/ϵ наз. равновесным модулем. Для стеклообразных полимеров, когда релаксация практически исключена, имеют место «квази-равновесные» условия и вместо равновесного модуля следует пользоваться понятием «мгновенного модуля упругости», значение к-рого для очень многих полимеров при растяжении близко к $3 \cdot 10^9$ н/м² ($3 \cdot 10^{10}$ дин/см²). Для материалов, находящихся в высокоэластич. состоянии, отношение σ/ϵ наз. равновесным модулем высокоэластичности. Его величина при малых деформациях составляет обычно $0,1-1$ Мн/м² ($1-10$ кгс/см²), меняясь в зависимости от химич. природы полимера (полярности, наличия боковых заместителей и т. д.), густоты сетки, содержания пластификаторов, наполнителей и т. п. При этом $\mu \approx 0,5$ и равновесные М. при растяжении и сдвиге связаны простым соотношением: $E = 3G$.

При больших деформациях равновесный М. высокоэластичности меняется в зависимости от ϵ , что в наиболее явном виде показывает эффективный характер определения М.

Различают «начальный модуль», соответствующийначальному, прямолинейному, участку кривой зависимости $\sigma(\epsilon)$ (строго говоря, наклону касательной, проведенной к этой кривой в точке $\epsilon = 0$), и «секущий модуль», соответствующий любой точке на кривой и определяемый как отношение σ/ϵ в этой точке. В технологич. практике часто используют величину секущего модуля при ϵ 100 или 300%. Начальный и секущий (для деформации $\epsilon = \epsilon_a$ — рис. 1) модули равны соответственно тангенсам углов α и β .

Характер зависимости М. от ϵ определяется видом ур-ния состояния материала, т. е. видом функции $\sigma(\epsilon)$. В широко распространенной и описывающей в первом приближении действительную картину деформирования высокоэластич. материалов (резин) теории высокоэластичности, основанной на предположении об энтропийной природе больших деформаций (Г. Джеймс, Г. Марк, Э. Гут, В. Кун и др.), соотно-

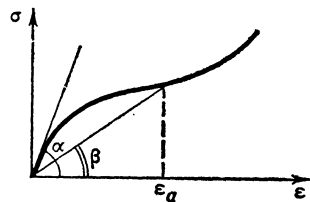


Рис. 1. Зависимость напряжения σ от деформации ϵ в равновесном режиме нагружения высокоэластич. материала: тангены углов α и β отвечают значениям начального и секущего (эффективного при деформации ϵ_a) модулей.

шения между σ и ϵ для различных видов напряженного состояния оказываются нелинейными. Напр., для растяжения напряжение, отнесенное к сечению образца в недеформированном состоянии, f выражается в зависимости от степени растяжения α ф-лой

$$f = G_B(\alpha - \alpha^{-2}).$$

Входящая в нее константа G_B наз. модулем высокоэластичности, хотя при больших деформациях она не равна σ/ϵ и поэтому ее не следует путать с величинами М., определенными как σ/ϵ и не являющимися константами. Лишь при сдвиговых деформациях, согласно этой теории, $\sigma = G_{Be}$, т. е. $\sigma \sim \epsilon$ и поэтому G_B имеет смысл М. упругости (высокоэластичности)

при сдвиге, к-рый в этой теории не зависит от деформации. Согласно физич. смыслу названной теории, G_B выражается через основной структурный параметр материала N — число участков макромолекулярных цепей, находящихся между узлами вулканизационной сетки: $G_B = \gamma N/RT$ (R — универсальная газовая постоянная; T — абс. темп-ра; γ — числовой множитель порядка 1, точное значение к-рого зависит от вида принятой физич. модели материала). Расчеты N по измеренной величине G_B показывают, что для реальных материалов N следует рассматривать как некую эквивалентную величину, характеризующую густоту сетки, образованной как химическими, так и физич. связями.

Энтропийная теория высокоэластичности и предсказываемые ею формы зависимости $\sigma(\epsilon)$ в равновесных условиях для различных видов напряженного состояния описывают деформационные свойства резин лишь в первом приближении, поскольку не учитывают изменение внутренней энергии макромолекулярных цепей при деформировании и возможность их совместного (кооперативного) деформирования.

При описании зависимости $\sigma(\epsilon)$ для резин в равновесных условиях более сложными теоретич. ф-лами понятие о М. высокоэластичности теряет прямой смысл, поскольку в эти ф-лы входят не одна, а несколько теоретич. или эмпирич. констант, не являющихся М., который по-прежнему должен определяться в равновесных условиях как σ/ϵ .

Модули в неравновесных условиях. Понятие о М. может быть распространено на любые неравновесные режимы деформирования, когда отношение σ/ϵ становится зависящим от временного фактора (продолжительности или частоты деформирования).

Наиболее распространены измерения неравновесных характеристик полимерных материалов при малых деформациях, когда $\sigma \sim \epsilon$ (но отношение σ/ϵ зависит от временного фактора) и применимы соотношения линейной теории вязкоупругости (см. *Больцмана — Вольтерры уравнения, Реология*). Определение М. в неравновесных режимах деформирования позволяет сопоставить значения М. с релаксационным спектром полимера, что дает возможность перейти к общей характеристике механич. свойств материала.

Известно большое число разнообразных способов измерений свойств полимерных материалов, описываемых М. в неравновесных условиях. Важнейшими из них являются метод создания гармонич. колебаний в установившемся режиме (что связано с разработанностью соответствующего математич. аппарата и простотой применения определяемых в таком эксперименте величин к расчету зависимостей σ или ϵ от времени t при произвольном режиме нагружения), измерение релаксации напряжения $\sigma(t)$ при сохранении постоянной деформации и метод измерения деформации в режиме ползучести $\epsilon(t)$ при задании постоянного напряжения.

При задании гармонич. колебаний с частотой ω вначале осуществляется переходной (неустановившийся) режим деформирования и затем достигается установившийся режим колебаний, в к-ром измеряемые характеристики материала зависят только от ω , но не от продолжительности деформирования. Если материал подвергается нагружению по закону $\sigma(t) = \sigma_0 e^{i\omega t}$ [где $\sigma(t)$ — напряжение, изменяющееся во времени t по гармонич. закону; σ_0 — амплитудное значение напряжения; ω — круговая частота ($\omega = 2\pi\nu$, ν — число циклов в единицу времени); $i = \sqrt{-1}$], то в установившемся режиме при достаточно малых значениях σ_0 изменение деформации во времени описывается ур-нием:

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 e^{i(\omega t - \delta)}$$

где δ — разность фаз (или угол механич. потерь); ε_0 — амплитудное значение деформации. Величина δ в общем случае зависит от частоты и темп-ры, но не от σ_0 или ε_0 . Под комплексным модулем у пр у г о с т и G^* понимаем отношение $G^* = \sigma(t)/\varepsilon(t) = G' + iG''$, где G' и G'' — действительная и мнимая компоненты комплексного модуля упругости, часто наз. у пр у г и м м о д у л е м (или модулем запаса) и модулем потерь соответственно. Обратное отношение $I^* = 1/G^* = \varepsilon/\sigma$ наз. к о м п л е к с н о й п о д а т л и в о с т ь ю, эта величина также используется для характеристики механич. свойств материала. Компоненты $I^* = I' - iI''$ связаны с компонентами G^* соотношениями:

$$I' = G'/(G'^2 + G''^2); \quad I'' = G''/(G'^2 + G''^2)$$

Абсолютное значение комплексного модуля

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} = \sigma_0/\varepsilon_0$$

иногда наз. д и н а м и ч е с к и м м о д у л е м. Значение G'' характеризует энергию $A = \frac{1}{2} \varepsilon_0^2 \omega G''$, рассеиваемую при динамич. деформировании в единицу времени; G' — энергию, упруго запасаемую при динамич. деформировании и отдаваемую материалом при снятии нагрузки. Вместо G'' иногда пользуются пропорциональной ему величиной модуля внутреннего трения K , равной $2\pi G''$.

Типичные зависимости G' от частоты при сдвиговых деформациях для основных классов полимерных материалов приведены на рис. 2. Он иллюстрирует существ-

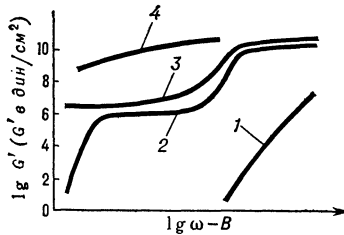


Рис. 2. Зависимости упругого модуля G' («модуль запаса») от частоты деформирования ω для важнейших классов полимерных материалов: 1 — низкомолекулярный полимер, не обладающий высокоэластич. свойствами; 2 — аморфный линейный полимер, к-рый при низких частотах ведет себя как упруговязкая жидкость, при средних как высокоэластич. материал и при высоких — как стекло; 3 — сшитый полимер (резина), для к-рого плато высокоэластичности продолжается до сколь угодно низких частот; 4 — полимер с высокой степенью кристалличности. Константы B выбраны так, чтобы экспериментальные данные совмещались в одном диапазоне значений $\lg \omega$. ($1 \text{ дин/см}^2 = 0,1 \text{ н/м}^2$).

вание основных областей релаксационных состояний — вязкотекучего с $G' < 10^4 \text{ н/м}^2$ (10^5 дин/см^2); высокоэластического, к-рому отвечает примерно постоянные значения G' — плато с $G \approx 10^5 \text{ н/м}^2$ (10^6 дин/см^2) и стеклообразного с постоянными значениями G' порядка 10^9 н/м^2 (10^{10} дин/см^2), а также переходных областей, соединяющих области вязкотекучего и стеклообразного состояний с плато высокоэластичности. Максимальное значение G' (теоретически при $\omega \rightarrow \infty$) наз. м г н о в е н н ы м м о д у л е м у п р у г о с т и. Эта величина практически отвечает квази-равновесному M . полимера в стеклообразном и кристаллич. состояниях. Минимальное значение G' для сшитых полимеров отвечает уровню плато высокоэластичности, а для несшитых (текучих) равно 0.

Темп-рная зависимость G' аналогична его частотной зависимости. Это лежит в основе принципа температурно-временной суперпозиции, причем области низких частот отвечает высокая темп-ра.

Зависимости G'' от частоты и темп-ры в целом подобны аналогичным зависимостям для G' тех же полимеров, но темп-рные зависимости G'' или отношения $G''/G' = \text{tg} \delta$ (наз. т а н г е н с о м у г л а м е х а н и ч.

п о т е р ь) обнаруживают ряд максимумов, соответствующих тем или иным характерным временам релаксации или их группам, что обусловлено специфич. релаксационными переходами в полимере (подробно см. *Динамические свойства*).

При измерении неравновесных свойств полимеров в режиме релаксации задают постоянную деформацию $\varepsilon = \text{const}$ и по изменяющемуся во времени t напряжению вычисляют т. наз. релаксационный M :

$$G_r(t) = \sigma(t)/\varepsilon$$

где $\sigma(t)$ — напряжение в момент времени t . Зависимость $G_r(t)$ (рис. 3) подобна $G'(\omega)$, причем в первом

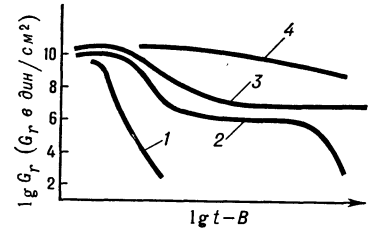


Рис. 3. Зависимость релаксационного модуля G_r от длительности релаксации. Константа B выбрана так же, как на рис. 2. Обозначение кривых также см. на рис. 2 ($1 \text{ дин/см}^2 = 0,1 \text{ н/м}^2$).

приближении $G_r \approx G'$ при $t = \omega^{-1}$; известны и более точные ф-лы, связывающие G_r с G' . Зависимость $G_r(T)$, определяемая при $t = \text{const}$, подобна $G'(T)$ при $\omega = \text{const}$.

Измерение развития деформации $\varepsilon(t)$ при $\sigma = \text{const}$ (см. *Получеств*) также дает информацию о свойствах материала, качественно подобную получаемой при измерениях $G'(\omega)$ или $G_r(t)$, а количественная связь между характеристиками материала, измеряемыми во всех этих режимах нагружения, устанавливается точными или приближенными соотношениями линейной теории вязкоупругости (см. также *Реология полимеров*).

Все описанные выше зависимости неравновесных значений M . от частоты, времени и темп-ры относились к области малых деформаций, когда M . не зависит от значения деформации. Важное значение приобретают также определения M . в неравновесных нелинейных режимах деформирования — при колебаниях или в статических условиях при больших деформациях. Хотя определение M . в этом случае не всегда однозначно, но общей закономерностью является то, что при увеличении деформации происходит разрушение внутренней структуры полимерного материала, вследствие чего обычно жесткость материала падает и уменьшаются эффективные (определенные тем или иным способом) значения M ., характеризующие эту жесткость.

Методы экспериментального определения модулей. Методы измерений M . представляют собой частные случаи механич. испытаний полимерных материалов (подробно см. *Испытания пластических масс, Испытания резины, Испытания химических волокон*), отличающиеся необходимостью задания или вычисления таких количественных характеристик режима деформирования, как напряжения и деформации. Соответственно задачам измерений опыты могут проводиться в равновесных режимах, когда главной экспериментальной задачей является достаточно длительная выдержка образца в заданных условиях, чтобы завершились процессы релаксации, или в неравновесных режимах, когда существенно достижение установившегося режима и выполнение измерений в очень широком временном диапазоне — при частотах от 10^{-3} до 10^6 гц или продолжительностях нагружения от малых долей сек до многих сут. Для расширения частотного (временного) режима нагружения важной является возможность взаимного пересчета различных M ., измеренных в ли-

нейной области, и использование *суперпозиции принципа*. Наиболее общими методами измерений M при динамич. испытаниях являются способ возбуждения вынужденных гармонич. нерезонансных или резонансных колебаний, создаваемых механическими или электромагнитными способами, измерение частоты и интенсивности снижения амплитуды свободно затухающих колебаний, а также (в области высоких частот) определение скорости распространения и интенсивности поглощения импульсов продольных или поперечных волновых колебаний. Для стеклообразных, высокоэластических и кристаллич. тел наиболее часто измеряются M при растяжении, для жидких вязкоупругих тел — при сдвиговых деформациях.

Измерения M выполняют: 1) для оценки темп-ных и частотных границ различных областей физических (релаксационных) состояний полимеров и температурно-временных областей работоспособности материала, в частности для прогнозирования долговременного поведения материала при эксплуатации; 2) для изучения механ. свойств и релаксационных переходов полимеров, что позволяет судить о химическом и физич. строении материала («механическая спектроскопия»); 3) для наблюдения за физико-химич. процессами, происходящими в материале при его технологич. обработке (при вулканизации каучуков, отверждении терморезактивных смол, кристаллизации и др.), с целью контроля производства, качества готовой продукции и т. п., а также стабильности ее эксплуатационных характеристик.

А. Я. Малкин.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА полимера (molecular mass, Molekularmasse, masse moléculaire). Практически каждый синтетич. полимер состоит из макромолекул различной длины. Поэтому M м. полимерного образца является средней статистич. величиной и определяется видом *молекулярно-массового распределения* (ММР) и способом усреднения. В зависимости от способа усреднения различают среднечисловую (среднечисловую), среднемассовую и z -среднюю M м.

Среднечисловая молекулярная масса выражается ϕ -лой

$$\bar{M}_n = \sum_{i=1}^N \nu_i M_i \quad (1)$$

где ν_i — числовая доля фракции макромолекул i -го вида с M м., равной M_i ; N — число фракций. При больших M м. с достаточной степенью надежности суммирование можно заменить интегрированием, поскольку от реального, прерывного ММР в данном случае с хорошим приближением можно перейти к непрерывному. Тогда числовая доля макромолекул, M м. к-рых лежит в интервале от M до $M + dM$, оказывается равной $\rho_n(M)dM$, где $\rho_n(M)$ непрерывная дифференциальная числовая функция ММР. Тогда

$$\bar{M}_n = \int_0^{\infty} \rho(M)M dM \quad (2)$$

Этот способ усреднения дает среднее арифметич. значение M м. Значение \bar{M}_n экспериментально определяют методами *осмометрии*, *эбулиоскопии*, криоскопии, а также по данным количественного определения концевых групп макромолекул спектроскопич. и химич. методами.

Среднемассовая молекулярная масса представляется ур-нием

$$\bar{M}_w = \sum_{i=1}^N w_i M_i \quad (3)$$

где w_i — массовая доля фракции макромолекул i -го

вида с M м., равной M_i . Для непрерывных ММР

$$\bar{M}_w = \int_0^{\infty} \rho_w(M)M dM = \frac{\int_0^{\infty} \rho_n(M)M^2 dM}{\int_0^{\infty} \rho_n(M)M dM} \quad (4)$$

где $\rho_w(M)$ — непрерывная дифференциальная массовая функция распределения, равная $\rho_n(M) \frac{M}{\bar{M}_n}$. Сред-

немассовую M м. получают при измерении методом *светорассеяния*, а также из данных измерения седиментационного равновесия (см. *Седиментация*).

z -Средняя молекулярная масса равна:

$$\bar{M}_z = \frac{\int_0^{\infty} \rho_w(M)M^2 dM}{\int_0^{\infty} \rho_w(M)M dM} = \frac{\int_0^{\infty} \rho_n(M)M^3 dM}{\int_0^{\infty} \rho_n(M)M^2 dM} \quad (5)$$

z -Среднюю M м. получают при измерении методом седиментационного равновесия.

Рассмотренные выше усреднения можно свести к общему виду т. наз. q -средних M м.:

$$M_q = \frac{\int_0^{\infty} \rho_w(M)M^{q-1} dM}{\int_0^{\infty} \rho_w(M)M^{q-2} dM} = \frac{\int_0^{\infty} \rho_n(M)M^q dM}{\int_0^{\infty} \rho_n(M)M^{q-1} dM} \quad (6)$$

При q , равном 1, 2 и 3, получают соответственно \bar{M}_n , \bar{M}_w и \bar{M}_z . Любые q -средние M м. могут быть рассчитаны, если известны вид ММР или определяющие его характеристики.

К др. типам усреднения приводят методы исследования гидродинамич. свойств полимеров. Соответствующие средние M м. наз. среднегидродинамич. и ческми. Их определяют по данным измерения вязкости (\bar{M}_η , т. наз. средневязкостная M м.), константы седиментации (\bar{M}_S) или коэфф. диффузии (\bar{M}_D), и они отвечают таким типам усреднений:

$$\bar{M}_\eta = \left[\int_0^{\infty} \rho_w(M)M^a dM \right]^{1/a} \quad (7)$$

$$\bar{M}_S = \left[\int_0^{\infty} \rho_w(M)M^{1-b} dM \right]^{1/(1-b)} \quad (8)$$

$$\bar{M}_D = \left[\int_0^{\infty} \rho_w(M)M^{-b} dM \right]^{1/b} \quad (9)$$

Для вычисления \bar{M}_η , \bar{M}_S , \bar{M}_D используют эмпирич. соотношения

$$[\eta] = K_\eta M^a \quad (10)$$

$$S = K_S M^{1-b} \quad (11)$$

$$D = K_D M^{-b} \quad (12)$$

где $[\eta]$ — характеристич. вязкость, m^3/kg (dl/g); S — константа седиментации, $сек/kg$ (ед. Сведберга); D — коэфф. диффузии, $m^2/сек$ (ед. Фика); K_η , K_S , K_D , a и b — эмпирич. константы, зависящие от конфигурации *макромолекулы* в р-ре и характера взаимодействия полимера с растворителем; эти константы определяют, подставляя значения $[\eta]$, S , D и M м. (измеренное независимым методом) для узких фракций полимера в соответствующие ур-ния. Ур-ния (10)–(12) с определенными значениями констант применимы

только в том диапазоне M . м., для к-рого получены эти значения. Об ур-нии (10), к-рое наз. ур-нием Марка — Хувинка, см. также *Вязкость характеристическая*.

Т. наз. д в о й н у ю с р е д н е м а с с о в у ю M . м. можно определить также методом Сведберга, основанном на одновременном измерении коэфф. диффузии и константы седиментации, связанных с M . м. соотношением

$$\bar{M}_{wv} = \frac{SRT}{D(1-vd)} \quad (13)$$

(где v — уд. парциальный объем полимера в р-ре, m^3/kg ; d — плотность, kg/m^3). Этой M . м. соответствует такой тип усреднения:

$$\bar{M}_{wv} = \frac{\int_0^\infty \rho_n(M) M^{2-b} dM}{\int_0^\infty \rho_n(M) M^{1-b} dM} \quad (14)$$

Одновременное определение параметров поступательного и вращательного движения макромолекул в р-ре также позволяет оценить среднюю M . м. полимера. Для этого случая Ф. Флори и Л. Манделкерн предложили след. ур-ния:

$$\bar{M}_{S\tau} = \left[\frac{\tau_0 N_A}{\Phi^{1/2} P^{-1} (1 - v\rho)} \right]^{3/2} S_0^{3/2} [\eta]^{1/2} \quad (15)$$

$$\bar{M}_{D\tau} = \left[\frac{RT \Phi^{1/2} P^{-1}}{\tau_0 N_A} \right]^3 \frac{1}{[\eta] D_0^3} \quad (16)$$

где τ_0 — вязкость растворителя, $m^3/kg(\partial A/\partial z)$; N_A — число Авогадро, $кмоль^{-1}$; $\Phi^{1/2} P^{-1} = 2,5 \cdot 10^{-6}$ (Φ и P — параметры, зависящие от формы макромолекул в р-ре при вращательной и поступательной диффузии соответственно), когда макромолекулу в р-ре можно моделировать гауссовым непроницаемым клубком; S_0 и D_0 — соответственно константа седиментации [$сек/кг$ (ед. Сведберга)] и коэфф. диффузии [$m^2/сек$ (ед. Фика)] при концентрации полимера, равной 0.

Средние M . м., полученные различными методами, различаются между собой в тем большей степени, чем шире ММР полимера [см., напр., ур-ния (1) и (3), иллюстрирующие зависимость M . м. от характера суммирования].

По относительному значению они располагаются в ряд $\bar{M}_n < \bar{M}_w < \bar{M}_z$. Место, к-рое в этом ряду занимают средние гидродинамич. M . м., зависит от значения параметров в ур-ниях (10) — (12). Так, при $a = 1$ $\bar{M}_n = \bar{M}_w$; при $a < 1$ $\bar{M}_n < \bar{M}_\tau < \bar{M}_w$; при $1 < a < 1,7$ $\bar{M}_w < \bar{M}_\tau < \bar{M}_z$.

Значение M . м. и вид ММР зависят от способа и условий получения полимера.

Средняя M . м., а особенно вид ММР в свою очередь во многом определяют механич. свойства полимеров.

Темп-ра текучести линейных полимеров (T_T) быстро возрастает с повышением M . м. Для аморфных линейных полимеров существует след. зависимость:

$$\lg M = A + B \frac{T_T - T_C}{C + (T_T - T_C)} \quad (17)$$

где T_C — темп-ра стеклования; A , B и C — константы для данного полимергомологич. ряда.

С ростом M . м. резко возрастает вязкость расплавов и конц. р-ров линейных полимеров и одновременно расширяется темп-рный интервал высокоэластич. состояния. Зависимость вязкости расплавов и конц. р-ров полимеров от M . м. во мн. случаях выражается ур-нием

$$\eta = K(c)M^{a'} \quad (18)$$

где коэф. $K(c)$ и a' зависят от природы полимера (или системы полимер — растворитель) и соотношения концентрации c и степени полимеризации. При нек-ром критич. соотношении этих величин K становится про-

порционально c^5 , а $a' \rightarrow 3,4$. Впрочем, для жесткоцепных полимеров это эмпирич. правило иногда не выполняется. Ф-ла (18) позволяет оценить среднегидродинамич. мол. массу, к-рая при предельных значениях K и a' меньше M_z , но больше M_w . Характеристич. вязкость р-ров полимеров с хаотично разветвленными макромолекулами зависит от M . м. в меньшей степени, чем для линейных полимеров. О зависимости свойств полимерных материалов от значения M . м. и вида ММР см. также *Молекулярно-массовое распределение*.

Лит. см. при ст. *Молекулярно-массовое распределение*.
С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова.

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ (molecular-weight distribution, Molekulargewichtverteilung, distribution des poids moléculaires),

С о д е р ж а н и е:

Введение	286
Экспериментальные методы определения молекулярно-массового распределения	290
Свойства полимеров и молекулярно-массовое распределение	293
Молекулярно-массовое распределение полимеров, получаемых по различным механизмам	293
Радикальная полимеризация	293
Ионная и координационно-ионная полимеризация	295
Поликонденсация	297
Обратимые процессы полимеризации и поликонденсации (равновесные молекулярно-массовые распределения)	297
Молекулярно-массовое распределение полимеров в процессах деструкции	299

Введение

Молекулярно-массовое распределение — соотношение количеств макромолекул различной мол. массы (M . м.) в данном образце полимера, т. е. состав полимера по M . м. Существование M . м. р. характерно только для полимеров, особенно синтетических. Большинство *биополимеров* — индивидуальные вещества, все макромолекулы к-рых имеют одинаковую M . м. Наличие M . м. р. у синтетич. и модифицированных природных полимеров — следствие случайного (статистического) характера реакций их образования, деструкции и модификации. Понятие M . м. р. теряет смысл для трехмерных (сшитых) полимеров, в к-рых участки полимерного тела макроскопич. размеров представляют собой как бы целые «молекулы».

Интерес к теоретич. и экспериментальным исследованиям M . м. р. определяется тем, что наряду с химич. строением молекул оно оказывает существенное влияние на механические, в частности реологические, и др. макроскопич. свойства полимеров. Кроме того, изучение M . м. р. позволяет получить дополнительную информацию о механизмах образования и превращения макромолекул.

Любой образец полимера представляет собой смесь макромолекул различной длины (длина макромолекулы определяется степенью полимеризации, т. е. числом мономерных звеньев, из к-рых она состоит), а следовательно, и различной M . м. и может быть охарактеризован кривой распределения по длинам или по M . м. При теоретич. анализе M . м. р. удобно пользоваться кривыми в координатах плотность распределения $\frac{1}{N_0} \frac{dN_M}{dM}$ (N_M — число макромолекул с M . м., равной M ; N_0 — общее число макромолекул в образце) — мол. масса. Функция $\frac{1}{N_0} \frac{dN_M}{dM}$ от M носит название числового дифференциального M . м. р. Для количественного сравнения M . м. р. различных образцов полимеров вводят понятие *среднечисловой* (среднечисленной) молекулярной массы \bar{M}_n . Она равна отношению общей массы полимера m_0 к общему числу макромолекул (N_0). Графически среднечисловую M . м. можно представить как абсциссу центра тяжести площади, ограниченной кривой числового

распределение и ось абсцисс. Однако среднечисловая \bar{M}_n не является исчерпывающей характеристикой M -м. р., так как полимеры с одинаковой \bar{M}_n могут иметь совершенно различные распределения (рис. 1).

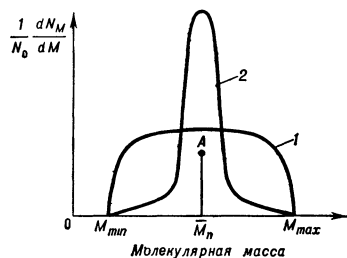


Рис. 1. Кривые числового молекулярно-массового распределения образцов полимеров с широким (1) и узким (2) распределением, но одинаковой среднечисловой мол. массой \bar{M}_n (A — центр тяжести площадей, ограниченных кривыми 1 и 2 и осью абсцисс).

Экспериментально обычно измеряют массу макромолекул с данной M , и строят кривые массового распределения по M , т. наз. массового дифференциального молекулярно-массового распределения). Переход от кривых числового к кривым массового распределения осуществляется умножением каждой плотности $\frac{1}{N_0} \frac{dN_M}{dM}$ на отношение

M/\bar{M}_n . При этом форма кривой распределения меняется (рис. 2). Это связано с тем, что макромолекулы различной M вносят различный вклад в числовое и массовое M -м. р. Низкомолекулярная фракция полимера играет относительно большую роль в числовом M -м. р., высокомолекулярная — в массовом. Поэтому числовое распределение более точно описывает M -м. р. в области малых M , а массовое — в области больших при одной и той же относительной ошибке в функции распределения. Для кривой массового распределения существует свое значение средней M , — среднее массовая молекулярная масса \bar{M}_w . Графически она представляет собой абсциссу центра тяжести площади, ограниченной кривой массового распределения и осью абсцисс. Для любых полимеров $\bar{M}_w \geq \bar{M}_n$, причем $\bar{M}_w = \bar{M}_n$ только в предельном случае узкого

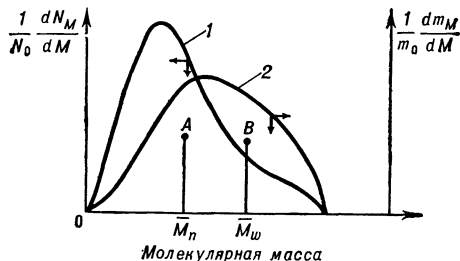


Рис. 2. Кривые числового (1) и массового (2) молекулярно-массовых распределений одного образца полимера (m_M , m_0 — масса молекул с M , M , и общая масса полимерного образца соответственно; \bar{M}_n , \bar{M}_w — соответственно среднечисловая и среднемассовая мол. массы; A, B — центры тяжести площадей, ограниченных соответственно кривыми 1 и 2 и осью абсцисс).

M -м. р., когда все макромолекулы имеют одинаковую M (монодисперсное распределение). Чем шире распределение, тем больше различия в форме кривых числового и массового распределений и тем больше различаются \bar{M}_w и \bar{M}_n . Т. о., отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n может служить характеристикой ширины M -м. р.

На рис. 1 и 2 показаны кривые распределения с одним максимумом (унимодалные). Встречаются и кривые распределения, имеющие большее число максимумов (би- и мультимодалные). Полимеры с унимодалным M -м. р. и $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$ обычно получают

в результате процессов, подчиняющихся простым статистич. законам; мультимодалные M -м. р. — вследствие неоднородных условий получения или превращения полимера, напр. при изменении темп-ры и концентрации реагентов по объему образца или в ходе процесса, вследствие гетерофазности процесса, наличия нескольких видов активных центров или при протекании реакции по нескольким механизмам одновременно. Наложение нескольких унимодалных M -м. р. с различными средними M может привести как к мультимодалному, так и к унимодалному суммарному M -м. р. в зависимости от положения максимумов и ширины каждого индивидуального M -м. р. Поэтому унимодалность M -м. р. не свидетельствует однозначно о простом механизме образования полимера. Широкое унимодалное M -м. р. может быть также следствием зависимости эффективных констант скоростей реакции от длины макромолекулы.

При экспериментальном определении M -м. р. иногда, напр. при применении метода турбидиметрич. титрования, измеряют суммарное количество Δm_M полимера, имеющего M , M меньше (или больше) некоторой определенной M , равной M , причем последняя величина постепенно изменяется от M_{\min} до M_{\max} . Получаемое распределение наз. интегральным молекулярно-массовым (рис. 3).

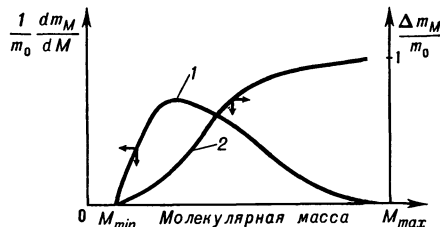


Рис. 3. Кривые дифференциального (1) и интегрального (2) массового молекулярно-массового распределения образца полимера.

Для теоретич. анализа M -м. р. и связи его со свойствами полимеров и механизмами их образования и превращения удобно пользоваться аналитическими (а не графическими) выражениями функции M -м. р.

Для описания M -м. р. используют дискретные или непрерывные функции от M (или степени полимеризации). В первом случае предполагают, что M , M полимера принимает значения, кратные массе мономерного звена, во втором — что M , M может принимать любые значения. Функция, характеризующая отношение числа молекул данной M , к общему числу макромолекул, наз. дискретной дифференциальной числовой функцией M -м. р. $P_n(M)$. Функция, характеризующая отношение массы молекул данной M , к массе всей массы полимера, наз. дискретной дифференциальной массовой функцией M -м. р. $P_w(M)$. Соответствующие функции, характеризующие число или массу всех макромолекул, имеющих M меньше данной, наз. дискретными интегральными числовой $Q_n(M)$ или массовой $Q_w(M)$ функциями M -м. р. Каждая из этих функций однозначно описывает M -м. р. и может быть выражена через другие:

$$P_w(M) = \frac{M}{\bar{M}_n} P_n(M); \quad Q_n(M) = \sum_{M_{\min}}^M P_n(M)$$

$$Q_w(M) = \sum_{M_{\min}}^M P_w(M);$$

$P_n(M) = Q_n(M) - Q_n(M - M_0); \quad P_w(M) = Q_w(M) - Q_w(M - M_0)$
где M_0 — масса мономерного звена.

Непрерывная дифференциальная числовая функция М.-м. р. $\rho_n(M)$ определяется как отношение числовой доли dn макромолекул, имеющих М. м. в интервале от M до $M + dM$, к размеру этого интервала dM , т. е. $\rho_n(M) = dn/dM$. Непрерывные дифференциальная массовая $\rho_w(M)$, интегральная числовая $q_n(M)$ и массовая $q_w(M)$ функции М.-м. р. определяются аналогично соответствующим дискретным функциям:

$$\rho_w(M) = \frac{M}{\bar{M}_n} \rho_n(M); \quad q_n(M) = \int_{M_{\min}}^M \rho_n(M) dM;$$

$$q_w(M) = \int_{M_{\min}}^M \rho_w(M) dM; \quad \rho_n(M) = \frac{dq_n}{dM}; \quad \rho_w(M) = \frac{dq_w}{dM}$$

Любая из перечисленных выше функций полностью описывает М.-м. р. полимера. Однако переход от интегральных к дифференциальным функциям М.-м. р. требует графического или численного дифференцирования, что ведет к появлению значительных ошибок. Поэтому экспериментальная дифференциальная кривая точнее описывает реальное М.-м. р., чем интегральная.

При решении кинетич. задач часто используют функции распределения по степеням полимеризации j [$\rho_n(j)$, $\rho_w(j)$, $P_n(j)$ и т. д.]. В этом случае все непрерывные и дискретные функции при $j \gg 1$ совпадают одна с другой. Непрерывные функции, однако, можно использовать только при условии, что для большинства макромолекул выполняется условие $j \gg 1$.

Аналитич. выражения для среднечисловой и среднечисловой М. м. имеют вид

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{M_{\min}}^{M_{\max}} MP_n(M)}{\sum_{M_{\min}}^{M_{\max}} P_n(M)}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{M_{\min}}^{M_{\max}} M^2 P_n(M)}{\sum_{M_{\min}}^{M_{\max}} MP_n(M)}$$

Кроме \bar{M}_w и \bar{M}_n на практике используют среднеседиментационную (z -среднюю) молекулярную массу:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_{M_{\min}}^{M_{\max}} M^3 P_n(M)}{\sum_{M_{\min}}^{M_{\max}} M^2 P_n(M)}$$

Ширину М.-м. р., следовательно, можно характеризовать также отношением \bar{M}_z/\bar{M}_w . Др. характеристиками ширины М.-м. р. могут служить отношение средневязкостной (см. *Молекулярная масса*) к среднечисловой М. м. или отношение средневязкостных М. м. для различных растворителей. Средневязкостная М. м. (\bar{M}_η) находится из значения характеристик. вязкости по ур-нию Марка — Хувинка $[\eta] = K\bar{M}_\eta^\alpha$ (см. *Вязкость характеристическая*). Отношения средневязкостной к среднечисловой М. м. или средневязкостных М. м., определенных в различных растворителях, тем чувствительнее к ширине М.-м. р., чем больше α или разница между значениями α для разных растворителей.

Перечисленные характеристики хотя и не являются полными, часто оказываются достаточными для унимодальных М.-м. р. при анализе реакций образования, превращения и свойств полимеров. Мультимодальные М.-м. р. следует характеризовать, по крайней мере, положениями максимумов и шириной каждого максимума.

Для аналитич. выражения экспериментальных унимодальных М.-м. р. наиболее часто используют модельные функции, приведенные в таблице. Функции 1, 2

(при $k < 0$), 5, 7 и 8 (последняя при $b < 1$) имеют максимальные значения при наименьшей М. м. и монотонно уменьшаются с ростом М. м. (напр., кривая 1 на рис. 4). Остальные функции имеют более или менее широкий максимум. Функции 2 (при $k > 0$), 3 и 4 используют обычно для описания узких ($\bar{M}_w/\bar{M}_n < 2$),

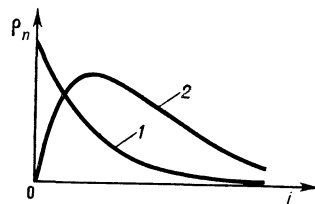


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение полимеров, образующихся при радикальной полимеризации: 1 — в отсутствие рекомбинации (распределение Флори, см. табл.); 2 — при обрыве цепи в результате рекомбинации (распределение Шульца, см. табл.).

а 5—8 — широких ($\bar{M}_w/\bar{M}_n > 2$) М.-м. р. Функции 7 и 8 не имеют смысла в области малых М. м., и теоретич. значение среднечисловых М. м. для них равно нулю.

Подбор модельной функции для описания экспериментальной кривой М.-м. р. проводят в след. порядке: 1) вычисляют из экспериментальной кривой М.-м. р. или измеряют независимым методом средние М. м. (\bar{M}_n , \bar{M}_w и \bar{M}_z); 2) подбирают типы функций, соотношения средних М. м. для к-рых лучше всего совпадают с найденными из эксперимента; 3) вычисляют параметры этих функций (см. табл.) из экспериментальных средних М. м.; 4) выбирают ту функцию, в координатах к-рой (см. табл.) наилучшим образом спрямляется экспериментальная кривая М.-м. р.

Практически любое экспериментальное унимодальное М.-м. р. можно «подогнать» хотя бы под одну из модельных функций. Однако такое описание имеет ограниченный смысл, т. к. одна и та же экспериментальная функция м. б. описана несколькими модельными функциями, лишь нек-рые из к-рых имеют четкий кинетич. смысл (см. ниже). С др. стороны, функции М. м.-р., имеющие кинетич. смысл, часто более сложны и либо не м. б. сведены к приведенным в табл., либо являются их линейными комбинациями.

Экспериментальные методы определения молекулярно-массового распределения

Как уже отмечалось, неполной характеристикой М.-м. р. могут служить различные средние М. м. и их соотношения (о методах определения средних М. м. см. *Молекулярная масса, Осмометрия, Эбулиоскопия*). Ниже кратко рассмотрены методы, позволяющие определить всю функцию М.-м. р. К этим методам относятся скоростная седиментация, фракционирование, адсорбционная тонкослойная и гель-проникающая хроматография, деструкционный метод (описан на стр. 299).

Метод скоростной седиментации основан на зависимости скорости седиментации макромолекул в центробежном поле от их М. м. Непосредственно в опыте получают кривую распределения концентрации полимера по коэфф. седиментации, однозначно связанным с М. м. Фракционирование полимеров, т. е. разделение на части с различными средними М. м. и сравнительно узкими М.-м. р., возможно благодаря зависимости растворимости макромолекул при данных условиях (тем-ра, состав растворителя и др.) от их длины. Фракционирование обычно осуществляют, изменяя состав смеси растворитель — осадитель или тем-ру. Для разделения полимера на фракции используют также зависимость коэфф. распределения полимера между двумя несмешивающимися растворителями от М. м.; различие в зависимости коэфф. диффузии и термодиффузии от М. м. (метод термодиффузии) и др. Выделяемые фракции имеют довольно широкое М.-м. р. Для лучшего разделения фракции рефракционируют. Тем

Таблица 1. Функции молекулярно-массового распределения и их характеристики (приведены в наиболее употребительной форме)

№	Название функции	Аналитическое выражение функции	$\frac{\bar{M}_n}{M_0}$	$\frac{\bar{M}_w}{M_0}$	$\bar{M}_z : \bar{M}_w : \bar{M}_n$	Характерные соотношения средних молекулярных масс	Координаты спрямления графика функции
1	Распределение Флори	$\rho_n(j) = \gamma e^{-\gamma j}$	$\frac{1}{\gamma}$	—	3 : 2 : 1	$\bar{M}_n = \bar{M}_w - \bar{M}_z = \bar{M}_z - \bar{M}_w$	$\lg \rho_n, M$ или $\lg \frac{1 - q_w}{1 + M/\bar{M}_n}, M$
2	Распределение Шульца	$\rho_n(j) = \frac{\gamma^{k+1}}{\Gamma(k+1)} e^{k\gamma} e^{-\gamma j}$	$\frac{k+1}{\gamma}$	—	$(k+3) : (k+2) : (k+1)$	$\frac{\bar{M}_n}{k+1} = \bar{M}_w - \bar{M}_z = \bar{M}_z - \bar{M}_w$	$\lg \frac{\rho_n}{M^k}, M$ или $q_w, \gamma \left[k+2, \frac{M(k+1)}{\bar{M}_n} \right]$
3	Распределение Пуассона	$P_n(j) = \frac{\gamma^j}{j!} e^{-\gamma}$	γ	—	$\frac{\gamma^2 + 3\gamma + 1}{\gamma^2 + \gamma} : \frac{\gamma + 1}{\gamma} : 1$	$\bar{M}_w = \bar{M}_n + M_0$ $\bar{M}_z \bar{M}_w = \bar{M}_w^2 + \bar{M}_w \bar{M}_n - \bar{M}_n^2$	—
4	Распределение Гаусса, нормальное	$\rho_n(j) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(j-v)^2}{2\mu^2}}$	ν	—	$\frac{1+3\frac{\mu^2}{\nu^2}}{1+\frac{\mu^2}{\nu^2}} : \frac{\nu+1}{\nu} : 1$ $:\left(1+\frac{\mu^2}{\nu^2}\right) : 1$	$\bar{M}_w \neq \bar{M}_n + M_0$ $\bar{M}_z \bar{M}_w = 3\bar{M}_w \bar{M}_n - 2\bar{M}_n^2$	$\lg \rho_n, (M - \bar{M}_n)^2$ или $q_n, \phi \left[\frac{\bar{M} - \bar{M}_n}{\sqrt{\bar{M}_w \bar{M}_n - \bar{M}_n^2}} \right]$
5	Распределение Биэли	$\rho_n(j) = \frac{\gamma}{(1+\gamma\beta)^j} \frac{1}{1+\beta}$	$\frac{1}{\gamma(1-\beta)}$	—	$\frac{3(1-\beta)}{1-3\beta} : \frac{2(1-\beta)}{1-2\beta} : 1$	$\bar{M}_z (4\bar{M}_n - \bar{M}_w) = 3\bar{M}_w \bar{M}_n$	$\lg \rho_n, \lg \left[1 + \frac{\bar{M}_w - 2\bar{M}_n}{\bar{M}_w \bar{M}_n} M \right]$ или $\left[\frac{1 - q_w}{1 + \frac{\bar{M}_w - \bar{M}_n}{\bar{M}_w \bar{M}_n} M}, \lg \left[1 + \frac{\bar{M}_w - 2\bar{M}_n}{\bar{M}_w \bar{M}_n} M \right] \right]$
6	Распределение Крамера-Лансинга	$\rho_w(j) = \frac{\gamma}{\beta \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{\ln^2 \gamma j}{\beta^2}\right)$	$\frac{e^{0,25\beta^2}}{\gamma}$	—	$e^{\beta^2} : 0,5\beta^2 : 1$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$	$\lg \rho_w, \lg^2 \left(\sqrt{\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \frac{M}{\bar{M}_n}} \right)$ или $q_w, \phi \left[\ln \left(\sqrt{\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \frac{M}{\bar{M}_n}} \right) \ln \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \right]$
7	Распределение Весау	$\rho_w(j) = \gamma e^{-\gamma j}$	—	$\frac{1}{\gamma}$	2 : 1 : 0	$\bar{M}_z - \bar{M}_w = \bar{M}_w \gg \bar{M}_n$	$\lg \rho_w, M$ или $\lg(1 - q_w), M$
8	Распределение Танга	$\rho_w(j) = \gamma^j j^{b-1} e^{-\gamma j^b}$	—	$\frac{\Gamma\left(1+\frac{1}{b}\right)}{\gamma/b}$	$\frac{\Gamma\left(1+\frac{2}{b}\right)}{\left[\frac{\Gamma\left(1+\frac{1}{b}\right)}{\gamma/b}\right]^2} : 1 : 0$	$\bar{M}_z - \bar{M}_w \neq \bar{M}_w \gg \bar{M}_n$	$\lg \lg(1 - q_w), \lg M$

Обозначения: $\Gamma(x) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{x-1} dt$ — полная гамма-функция, $\Gamma(k+1) = k!$ при целых k ; $\tilde{\gamma}(a, x) = \int_0^x e^{-t} t^{a-1} dt$ — неполная гамма-функция; $\phi(x) = \int_0^x \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{t^2}{2}} dt$ — интеграл вероятности; $\gamma, k, \nu, \mu, \beta, b$ — параметры, характеризующие средние M , m и ширину распределения; M_0 — масса мономерного звена в полимере.

не менее отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n для конечных фракций все же обычно довольно велико (1,2—1,3). Поэтому при построении кривых М.-м. р. исходного полимера прибегают к специальной обработке данных с учетом ширины каждой фракции. Хроматографич. методами удается разделить полимер на 30—40 узких фракций ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,01—1,02$). При определении М.-м. р. с помощью гель-проникающей хроматографии р-р полимера пропускают через колонку с набухшим в растворителе сшитым полимером, к-рый представляет собой молекулярное сито. Применение полимеров с различной частотой сетки или микропористых стекол позволяет фракционировать этим методом полимеры разной средней М. м.

Свойства полимеров и молекулярно-массовое распределение

Количественных теорий, связывающих М.-м. р. с макроскопич. свойствами полимеров, пока не существует. Для полимерных систем с сильными межмолекулярными взаимодействиями это объясняется значительным влиянием на свойства надмолекулярных структур. Количественный учет этого влияния представляет значительные трудности. Для систем со слабыми межмолекулярными взаимодействиями (расплавы, каучуки) обнаружены нек-рые соотношения, связывающие их свойства со средними М. м. и М.-м. р.

Наиболее подробно изучена связь между М. м., М.-м. р. и вязкостью расплава полимера (см. *Молекулярная масса*). Вязкость расплава η при нулевой скорости сдвига обычно зависит только от среднemasовой М. м. ($\eta = K\bar{M}_w^{3,4}$, где K — константа) и при одной и той же \bar{M}_w не зависит от особенностей М.-м. р. Расплавы полимеров — неньютоновские жидкости, и их вязкость зависит от скорости сдвига, причем форма зависимости определяется М.-м. р. полимера. Вязкость полимеров с узким ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 1 \div 1,2$) М.-м. р. в широком диапазоне скоростей сдвига мало изменяется, а при нек-рой критич. скорости сдвига наблюдается срыв течения (см. *Вязкость*). Вязкость полимеров с более широким распределением уменьшается при увеличении скорости сдвига, причем характер изменения зависит от М.-м. р.

М.-м. р. и М. м. влияют на механ. свойства полимеров непосредственно или косвенно, определяя кристаллич. структуру, плотность, степень ориентации и пр. Исследования зависимостей прочности при растяжении, удлинения при разрыве, прочности при изгибе полистирола, полистилена, полипропилена, поливинилхлорида, полиамида, производных целлюлозы и др. показали, что прочность растет при увеличении \bar{M}_w и \bar{M}_n до нек-рых критич. значений М. м., а затем сохраняется постоянной. Критич. значения \bar{M}_w и \bar{M}_n для каждого полимера определяются экспериментально. Если как \bar{M}_w , так и \bar{M}_n выше критических, то прочностные характеристики полимера не зависят от М.-м. р.

Деформационные характеристики аморфных полимеров (в частности, модули при растяжении и изгибе) слабо зависят от М. м. и М.-м. р. за исключением очень низких значений М. м.

Молекулярно-массовое распределение полимеров, получаемых по различным механизмам

Радикальная полимеризация. Для радикальной полимеризации характерно медленное инициирование и быстрый рост одной цепи по сравнению со временем всей реакции (время полупревращения). Кроме того, хим. структура растущего радикала в обычных случаях одинакова для всех полимерных молекул и не зависит от природы инициатора. Поэтому при анализе

М.-м. р. предполагают, что: 1) реакция характеризуется только одним набором констант скорости (один сорт растущих радикалов); 2) константы скорости роста, передачи и обрыва цепи не зависят от длины (степени полимеризации) *макрорадикала*; 3) для макрорадикалов любой длины выполняется условие стационарности $dP_n^*(j)/dt = 0$. При соблюдении этих условий функция распределения макрорадикалов по их длинам имеет вид

$$P_n^*(j) = \gamma(1-\gamma)^j \text{ или } \rho_n^*(j) = \gamma e^{-\gamma j} \text{ при } \gamma \ll 1 \quad (1)$$

(где P_n^* , ρ_n^* — функции распределения макрорадикалов), т. е. получается экспоненциальное распределение Флори. Вероятность гибели растущего радикала определяется соотношением

$$\gamma = \frac{w_r + w_p}{w_p}$$

где w_r , w_p и w_p — соответственно скорости гибели радикалов, передачи и роста цепи. Для вывода ур-ний (1) существенно, что от массы макрорадикала не зависит именно величина γ , а не константы скорости.

М.-м. р. «мертвого» полимера, образующегося в данный момент (мгновенное М.-м. р.), зависит от доли радикалов, погибающих в результате рекомбинации:

$$\rho_n(j) = (1-p)\gamma e^{-\gamma j} + p\gamma^2 e^{-\gamma j} \quad (2)$$

где p и $(1-p)$ — соответственно доли молекул, образовавшихся в результате рекомбинации и др. реакций ограничения роста цепи. В отсутствие рекомбинации М.-м. р. полимера описывается функцией Флори (см. табл. и рис. 4, кривую 1). Если все молекулы образуются только в результате соединения макрорадикалов, М.-м. р. представляет распределение Шульца при $k = 1$ (см. табл. и рис. 4, кривую 2) и $\bar{M}_z : \bar{M}_w : \bar{M}_n = 4 : 3 : 2$. В общем случае, зная отношение средних М. м., напр. \bar{M}_w/\bar{M}_n , можно определить p по ур-нию

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 2 \frac{1+2p}{(1+p)^2}$$

Для небольших степеней превращения ($< 10\%$) при гомогенной радикальной полимеризации обычно можно не учитывать изменения γ из-за уменьшения концентрации мономера, инициатора, переносчика цепи или изменения физич. параметров среды. Тогда М.-м. р. всего полимера (суммарное М.-м. р.) описывается ур-нием (2). При больших степенях превращения мгновенное М.-м. р. также описывается ур-нием (2), а массовая функция М.-м. р. всего полимера представляет сумму мгновенных М.-м. р. типа, представленного ур-нием (2), и ее можно найти, проинтегрировав соответствующую массовую мгновенную функцию $[\rho_w(j)]$ по времени или степени превращения. Если γ непрерывно изменяется во времени, то, независимо от того, увеличивается или уменьшается γ , М. м. р. расширяется и отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n увеличивается. При этом обычно сохраняется унимодальный характер М.-м. р. Только в нек-рых случаях, напр. при скачкообразном изменении γ из-за смены темп-рного режима полимеризации, могут возникать мультимодальные М.-м. р.

Если при радикальной полимеризации происходит передача цепи на полимер, приводящая к появлению разветвленных макромолекул, то М.-м. р. полимера значительно изменяется. Вероятность того, что произойдет передача цепи на данную макромолекулу, тем больше, чем больше масса этой молекулы. Это приводит к увеличению доли длинных молекул. В ходе процесса увеличивается количество полимера и, следовательно, вероятность передачи цепи на полимер, и М.-м. р. расширяется. Оно в этом случае описывается функцией распределения Бизли (см. табл.), где β —

среднее число разветвлений на одну ветвь макромолекулы. При $\beta \rightarrow 0$ распределение Бизли переходит в распределение Флори. Параметр β можно найти, зная ширину М.-м. р.:

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{2(1-\beta)}{1-2\beta}$$

Наибольшее значение передача цепи на полимер имеет при промышленном синтезе полиэтилена низкой плотности, имеющего широкое М.-м. р. ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \geq 20$).

При гетерофазной радикальной полимеризации часто образуются полимеры с мультимодальным М.-м. р. Это связано с наличием дискретного набора различных γ для каждой фазы и межфазной рекомбинацией.

Ионная и координационно-ионная полимеризация. Приведенные выше при разборе радикальной полимеризации условия выполняются также и в некоторых случаях ионной полимеризации и координационно-ионной полимеризации. При этом справедливы все выводы относительно М.-м. р. получающегося полимера, сформулированные выше. Однако для ионной и координационно-ионной полимеризации характерно нарушение условий стационарности и наличие нескольких видов активных центров, каждый из которых имеет свой набор констант скорости элементарных стадий и может или не может превращаться в др. вид. Наиболее простой для анализа случай — ионная полимеризация с образованием *живущих полимеров*. При этом может сохраняться стационарная скорость расходования мономера, т. е. постоянная суммарная концентрация активных центров, но не выполняются условия стационарности для растущих полимерных молекул данной длины ($\frac{dP_n}{dt} = 0$; $\frac{dP_n}{dt} \neq 0$). При такой полимеризации обычно образуются полимеры с узким М.-м. р., описываемым функцией Пуассона (смотри таблицу для случая $\nu = k_p mt$, где ν — средняя степень полимеризации; k_p — константа скорости роста цепи; m — концентрация мономера; t — время). Полимеры с таким распределением получаются при выполнении след. условий: 1) k_p не зависит от длины макромолекулы; 2) иницирование происходит быстро ($k_i \approx k_p$, где k_i — константа скорости иницирования); 3) гибель и передача цепи не происходят; 4) каждая макромолекула имеет один активный конец; 5) все активные центры идентичны (одно значение k_p); 6) реакционная система гомогенна; 7) деполимеризация не протекает (полимеризация необратима). Отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n для такого распределения выражается как $1 + \frac{1}{\nu}$ и практически равно 1

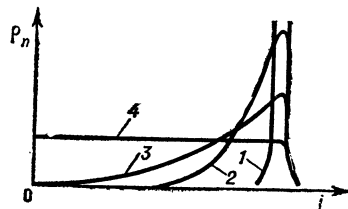
для полимеров с высокой средней М. м. Для больших ν функция распределения Пуассона совпадает с распределением Гаусса (см. табл.), причем дисперсия равна средней степени полимеризации. Нарушение условий 2, 3, 5, 6 и 7 приводит к расширению М.-м. р. Увеличение константы скорости роста цепи с длиной (условие 1) также приводит к расширению распределения, уменьшение — к сужению. Полимеризация на макромолекулах, имеющих два активных конца, с соблюдением условий 1—3, 5—7 приводит к еще более узкому М.-м. р.

При медленном иницировании низкомолекулярная ветвь кривой М.-м. р. становится более пологой (рис. 5), т. е. молекулы полимера, начавшие расти через нек-рое время после начала реакции, имеют меньшую длину. Чем меньше константа скорости иницирования (по сравнению с константой скорости роста цепи), тем дольше протекает иницирование и, следовательно, более пологой становится низкомолекулярная ветвь кривой М.-м. р.; распределение при этом расширяется. В предельном случае, при иницировании с постоянной скоростью в течение всего процесса, площадь, ограни-

ченная кривой М.-м. р. и осью абсцисс, принимает вид практически правильного прямоугольника. Отношения \bar{M}_w/\bar{M}_n для такого М.-м. р. равно $4/3$, в остальных случаях в зависимости от значения k_i/k_p и ν оно может составлять от 1 до $4/3$.

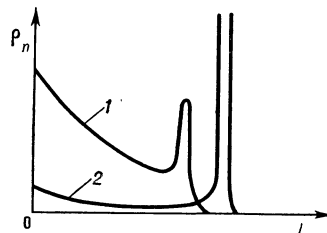
Если в системе протекают реакции ограничения роста цепи (передача или гибель цепи), в полимере наряду

Рис. 5. Влияние скорости иницирования на молекулярно-массовое распределение при полимеризации с образованием «живущих» полимеров: 1 — мгновенное иницирование, 2, 3 — медленное иницирование, 4 — иницирование с постоянной скоростью.



с фракцией «живущего» полимера высокой М. м. (распределение Пуассона) присутствует и фракция «мертвого» полимера с низкой М. м. и широким распределением (рис. 6, кривая 1). В ходе процесса доля первой фракции постепенно уменьшается и М. м. «живущего» полимера повышается. Если кол-во передатчика или ингибитора превосходит кол-во активных центров, в конце реакции эта фракция полностью пропадает, М.-м. р. конечного полимера оказывается достаточно широким и описывается ур-ниями (1), если веро-

Рис. 6. Влияние гибели и передачи цепи на молекулярно-массовое распределение: 1 — постоянная вероятность гибели цепи; 2 — небольшое количество передатчика цепи или ингибитора.



ятность гибели γ не меняется в ходе процесса, или более сложными ур-ниями в общем случае. При небольшом количестве эффективного ингибитора (меньшем, чем количество активных центров) конечный полимер имеет бимодальное М.-м. р. (см. рис. 6, кривую 2) с узкой высокомолекулярной частью и широкой низкомолекулярной. При этом отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n может изменяться в широких пределах в зависимости от того, какая доля активных центров погибает. Когда эта доля мала, \bar{M}_w/\bar{M}_n близко к 1. Если в начале реакции у макромолекулы оба конца активны, то в присутствии небольшого количества эффективного ингибитора одна часть молекул активна лишь с одного конца, другая полностью «погибает», а третья сохраняет активность обоих концов. В результате последние молекулы растут в два раза быстрее первых и кривая М.-м. р. конечного полимера имеет два узких максимума и низкомолекулярную ветвь.

Обычно при ионной и координационно-ионной полимеризации реакция протекает по крайней мере на двух (ионы и ионные пары) или более типах активных центров, каждый из которых характеризуется своим набором констант скорости роста, передачи и обрыва цепи. По мере роста цепи может происходить превращение активного центра одного вида в другой. Причем, если за время роста цепи происходит многократное превращение активного конца этой цепи, то справедливо все сказанное выше о М.-м. р. при ионной полимеризации; система в этом случае м. б. охарактеризована одним типом активных центров, имеющих нек-рые эффективные константы скорости элементарных актов. В частности, при выполнении условий 1—3, 6 и 7 полимер имеет узкое пуассоновское М.-м. р. Если за время роста цепи превращение активного центра не успевает произойти, полимер получает бимодальное М.-м. р. При

соизмеримости скоростей превращения активных центров и присоединения к ним мономера возникает некое уни- или бимодальное М.-м. р. с промежуточным значением $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, причем по $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ можно найти отношение скоростей этих процессов.

Гетерогенные комплексные катализаторы характеризуются большим набором активных центров различного типа. При полимеризации на таких катализаторах обычно получаются полимеры с довольно широким ($\overline{M}_w/\overline{M}_n > 10$) унимодальным М.-м. р. Так, для промышленных образцов полиэтилена и полипропилена, полученных на катализаторах Циглера — Натта, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 10 \div 30$. Возможным объяснением особенностей М.-м. р. таких полимеров является зависимость констант скорости ограничения роста цепи от длины макромолекулы. Если выполняется условие стационарности для активных центров различной длины и вероятность ограничения цепи γ зависит от длины макромолекулы, то М.-м. р. полимера имеет вид

$$\rho_n(j) = \gamma(j) e^{-\int_0^j \gamma(j) dj} \quad (3)$$

При увеличении γ с ростом j М.-м. р. сужается, при уменьшении расширяется по сравнению с простым экспоненциальным. При отрыве макромолекулы от поверхности катализатора увеличивается энтропия, т. к. растущая макромолекула, связанная с поверхностью, может принимать лишь те конформации, к-рые позволяют ей располагаться в объеме, не занятом самим катализатором. Такой выигрыш тем больше, чем длиннее макромолекула. Следовательно, с увеличением j скорость обрыва цепи и γ должны увеличиваться, а М.-м. р. сужаться. С др. стороны, для того чтобы произошел обрыв цепи, молекула полимера должна продиффундировать от поверхности катализатора. Скорость диффузии, а следовательно, и константа скорости обрыва уменьшаются с длиной макромолекулы, т. е. М.-м. р. должно расширяться. В зависимости от условий реакции (тем-ры, растворителя и пр.) может преобладать тот или иной процесс. Кроме того, величина γ может меняться с глубиной реакции, что приводит к соответствующему усложнению вида М.-м. р.

Поликонденсация. При анализе М.-м. р. полимеров, образующихся при гомогенной *поликонденсации*, обычно принимают, что реакционная способность концевых групп всех молекул не зависит от их длины. При этом должен образовываться полимер с экспоненциальным М.-м. р. [ур-ния (1)], причем величина $(1 - \gamma)$ в этом случае будет иметь смысл степени завершенности реакции, т. е. отношения числа прореагировавших концевых групп к числу концевых групп в исходной смеси. Экспериментальные данные, полученные для многих поликонденсационных систем при степенях завершенности реакций $\sim 0,99$ ($\gamma = 0,01$), в основном подтверждают предсказания теории. Однако в нек-рых случаях (например, для полиуратов) на более глубоких стадиях процесса образуются полимеры с узким М.-м. р. ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,5-1,7$).

При *межфазной поликонденсации* получаются полимеры либо с экспоненциальным, либо с более сложным М.-м. р., что, по-видимому, связано с гетерогенностью процесса и значительным влиянием диффузии.

Обратимые процессы полимеризации и поликонденсации (равновесные молекулярно-массовые распределения). При ионной полимеризации и поликонденсации могут протекать обратимые процессы, приводящие к равновесному М.-м. р. полимеров, к-рое соответствует минимуму химич. потенциала полимера в данных условиях. К таким обратимым процессам относятся, напр., полимеризация с образованием «живущих» полимеров и их *деполимеризация*. В реакции с уча-

стием «живущих» полимеров равновесное М.-м. р. устанавливается, конечно, только для «живой» части полимера. При образовании гетероцепных полимеров по катионному механизму к равновесному М.-м. р. приводит передача цепи на полимер с разрывом (см. *Катионная полимеризация, Передача цепи*). В результате этой реакции, во-первых, происходит обратимое перераспределение молекул по длинам (при бимолекулярной реакции) и, во-вторых, образование циклич. макромолекул (при мономолекулярной реакции). При достаточно большой скорости этой реакции в системе независимо от др. процессов должно устанавливаться равновесное М.-м. р. как линейных, так и циклич. макромолекул. Перераспределение молекул по длинам коснется всех молекул, а не только тех, к-рые в данный момент имеют активную концевую группу, т. к. последняя может переходить от одной макромолекулы к другой.

При поликонденсации аналогом такой реакции является межцепной обмен (см. *Обменные реакции*). Кроме того, при обратимой поликонденсации может происходить разрыв образующихся макромолекул под действием выделяющихся в реакции низкомолекулярных продуктов. Все эти реакции приводят к равновесному М.-м. р. Наименее эффективна, с этой точки зрения, деполимеризация, т. к. в каждом акте реакции происходит изменение степени полимеризации данной молекулы всего на единицу. При всех остальных реакциях в результате каждого акта длина макромолекулы изменяется сильно, и достаточно всего нескольких актов реакции в расчете на одну макромолекулу, чтобы установилось равновесное М.-м. р.

Если принять, что константа скорости всех реакций, приводящих к равновесию, не зависит от длины молекул, то равновесным М.-м. р. линейных макромолекул будет экспоненциальное распределение [ур-ние (1)]. Промышленные образцы полимеров и сополимеров формальдегида имеют распределение, близкое к экспоненциальному ($\overline{M}_w/\overline{M}_n \approx 2$), что, по-видимому, объясняется протеканием реакции передачи цепи с разрывом.

Принцип независимости реакционной способности макромолекул от их длины был высказан Флори и обоснован им с точки зрения решетчатой теории конц. р-ров полимеров. С термодинамич. точки зрения этот принцип означает энергетич. и энтропийную равноценность мономерных единиц в макромолекулах различной длины. Это условие не выполняется для циклич. макромолекул, в к-рых не м. б. реализован тот же набор конформаций, что и в линейных макромолекулах. Энтропия циклич. молекул меньше, чем линейных, и эта разница увеличивается с ростом мол. массы. М.-м. р. циклич. макромолекул, находящихся в равновесии с линейными молекулами со средней степенью полимеризации и экспоненциальным М.-м. р., имеет вид

$$\rho_n(j) = A j^{-5/2} e^{-j/\lambda},$$

где A — нормировочный множитель. Такой вид распределения справедлив лишь для больших ненапряженных циклов. Для малых циклов следует учитывать также изменение энтальпии при образовании цикла данной М. м. Общее число циклов, как и средняя М. м., при поликонденсации определяется условиями равновесия.

Принцип Флори не выполняется и для линейных макромолекул в разб. р-ре, где макромолекулы находятся в виде клубков различной плотности. Чем длиннее макромолекула, тем более рыхлый клубок она образует, тем, следовательно, в ней меньше контактов мономерных звеньев друг с другом и больше контактов с растворителем. В «хорошем» растворителе контакты звеньев с ним более выгодны, равновесное М.-м. р.

шире распределения Флори и в первом приближении имеет вид

$$\rho_n(t) = A \exp\left(-\frac{5}{2} \delta^2 + \ln \delta^2 - \gamma j\right)$$

где A — нормировочный множитель; γ — параметр, характеризующий среднюю $M. м.$; δ — степень набухания клубка в данном растворителе, зависящая от j . Т. о., вид равновесного $M. м.-р.$ в разб. р-ре зависит от природы растворителя, темп-ры и т. д. В θ -точке (идеальный растворитель — см. Флори θ -температура) $\delta \equiv 1$ и равновесное $M. м. р.$ представляет собой распределение Флори.

Молекулярно-массовое распределение полимеров в процессах деструкции

Переработка и эксплуатация полимеров сопровождаются их деструкцией, приводящей, в частности, к изменению $M. м. р.$ и, следовательно, свойств продуктов. В свою очередь, $M. м. р.$ исходного полимера оказывает существенное влияние на кинетику деструкции и изменение средних $M. м.$ Характер изменения $M. м. р.$ и влияние исходного $M. м. р.$ на кинетич. характеристики процесса зависят от конкретного механизма деструкции.

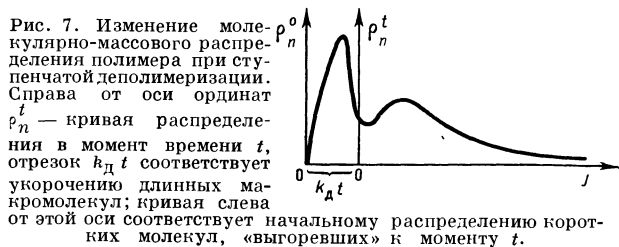
При анализе $M. м. р.$ обычно принимают, что константы скорости деструкции не зависят от длины цепи. Если деполимеризация, начавшись с одного конца цепи, быстро распространяется до ее др. конца, то в ходе процесса не меняются ни $M. м. р.$, ни средние $M. м.$, и скорость реакции не зависит от вида $M. м. р.$, \bar{M}_w , \bar{M}_n и т. д. При медленной ступенчатой деполимеризации с конца цепи все молекулы практически с одинаковой скоростью укорачиваются и общее число их уменьшается. Это приводит к тому, что $M. м. р.$ в каждый момент времени является нек-рой частью от исходного $M. м. р.$ (рис. 7). В зависимости от ширины начального $M. м. р.$ средние $M. м.$ могут уменьшаться (узкое начальное $M. м. р.$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 2$), не изменяться (наиболее вероятное $M. м. р.$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$) или даже увеличиваться (широкое $M. м. р.$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n > 2$), если начальное $M. м. р.$ имеет значительную низкомолекулярную часть наряду с высокомолекулярной. Скорость деполимеризации в каждый момент времени пропорциональна числу оставшихся макромолекул, т. е. числу молекул, имевших в начале процесса степени полимеризации больше $k_d t$ (где k_d — эффективная константа скорости деполимеризации, t — время от начала процесса). Т. о., изучая кинетику процесса, можно определить интегральную числовую функцию $M. м. р.$ исходного полимера (деструкционный метод).

При полимеризации или деполимеризации по «закону случая» $M. м. р.$ в большинстве случаев стремится к экспоненциальному виду [ур-ния (1)]. Проводя частичную деструкцию образца полимера с широким $M. м. р.$ и большой средней $M. м.$, можно достигнуть сужения $M. м. р.$ и улучшения механич. свойств полимера. Такой метод предлагался для модификации полипропилена.

Кинетика процесса и характер изменения средних $M. м.$ в начале реакции существенным образом зависят от вида $M. м. р.$ исходного полимера и не зависят от от него на глубоких стадиях. В частности, чем шире $M. м. р.$, тем быстрее уменьшается среднемассовая $M. м.$ В тех случаях, когда длина кинетич. цепи деполимеризации определяется длиной макромолекулы, оказывается возможным находить функцию $M. м. р.$ исходного полимера по кинетич. данным или по изменению средних $M. м.$

При различных воздействиях на полимер происходит как деструкция, так и сшивание макромолекул. Если сшивание происходит чаще, чем разрыв, то $M. м.$

полимера постепенно возрастает, $M. м. р.$ расширяется и в нек-рый момент, когда число сшивков станет равным общему числу макромолекул, образуется трехмерная структура. Изменение среднемассового $M. м.$ и характеристич. вязкости полимера в начале процесса зависит от ширины начального $M. м. р.$ Так, при достаточно широком $M. м. р.$ ($\bar{M}_w/\bar{M}_n > 2$) сначала наблюдается нек-рое падение характеристич. вязкости, а затем про-



исходит ее возрастание и образуется трехмерная структура. В случае полимера с узким $M. м. р.$ характеристич. вязкость монотонно возрастает.

Процессы деструкции реальных полимерных материалов осложнены существованием в них надмолекулярных структур, наличием неоднородностей в молекулярной структуре цепи (разветвления, соединения «голова к голове», стереоизомерия и т. д.), а также протеканием процессов диффузии и теплопередачи.

Лит.: Френкель С. Я., Введение в статистическую теорию полимеризации, М., 1965; Флогу Р. Л., Principles of polymer chemistry, Ithaca, 1953; Шварц М., Анионная полимеризация, пер. с англ., М., 1971; Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л., Физика и химия макромолекул, М.—Л., 1965; Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, пер. с англ., М., 1961; Берлин А. А., Ениколопан Н. С., Высокомолекулярная химия, № 7, 1475 (1968); Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И., Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, М., 1963; Martin I. R., Johnson I. F., Cooper A. R. J., Macromol. Sci.—Revs macromol. chem., C8(1), 57 (1972).

А. А. Берлин.

МОНОВОЛОКНО, мононить (monofilament, Monofil, monofil) — одиночное элементарное химич. волокно большой длины.

Получение. $M.$ можно формировать из большинства волоконобразующих полимеров. Однако чаще всего используют полиамиды, полиэтилентерефталат, полиолефины и сополимеры винилиденхлорида с винилхлоридом (см. Винилиденхлорида сополимеры). $M.$ формируют через фильеру с одним или несколькими отверстиями, чаще всего из расплавов полимеров, т. к. при формировании из р-ров получают $M.$ со значительной пористостью и, следовательно, невысокой прочностью. О методах формирования и применении оборудования см. Формование химических волокон, Прядильные машины.

$M.$ условно подразделяют на волокна малого ($< 0,1$ мм) и большого ($> 0,1$ мм) диаметра. $M.$ малого диаметра незначительно отличаются по свойствам от текстильных элементарных волокон. Получают оба эти типа волокон по одинаковой технологической схеме — формированием в воздушную охлаждающую среду.

$M.$ большого диаметра получают по след. схеме. Полимер в виде крошки или гранул загружают в плавленно-формовочное устройство, откуда он выдавливается через фильеру в виде расплавленных нитей. Последние, пройдя короткий (1—30 см) путь по воздушной ванне, попадают в жидкую (обычно водную) охлаждающую ванну, где быстро затвердевают. Использование такой ванны необходимо для того, чтобы быстро отвести тепло от формируемых нитей, толщина к-рых довольно значительна и может в 10—100 раз превышать толщину текстильных элементарных волокон. Форму и диаметр поперечного сечения $M.$ регулируют, изменяя темп-ру

ванны, расстояние от фильеры до жидкости, диаметр и глубину погружения т. н. «заправочного» ролика в жидкость.

Повышение темп-ры охлаждающей ванны до 40—60 °С обычно способствует образованию М. с сечением, наиболее близко приближающимся к форме круга, и предотвращает извивание нитей из-за неравномерного охлаждения. В зависимости от темп-ры ванны могут изменяться структура и механич. свойства М. Увеличение расстояния от фильеры до охлаждающей жидкости приводит к уменьшению толщины М., а увеличение диаметра заправочного ролика способствует образованию более круглого поперечного сечения М.

Сформованное М. с целью упрочнения подвергают ориентационному вытягиванию (о конструкции вытяжных механизмов см. *Прядильные машины*). Напр., полиамидные М. вытягивают в 3,5—5,0 раз, полиэфирные — в 4,5—6,0, полиолефиновые — в 5—7. Вытягивание проводят в нагретой воде, паре, горячем воздухе. Полиамидные и полученные из сополимеров винилиденхлорида с винилхлоридом М. сравнительно небольшого диаметра иногда вытягивают при нормальной темп-ре.

Вытяжку М. сравнительно небольшого диаметра обычно осуществляют между цилиндрами, вращающимися с различной скоростью. М. большого диаметра чаще всего вытягивают на горизонтальном вытяжном агрегате, к-рый иногда располагают отдельно от прядильной машины; для облегчения ориентации макромолекул в нек-рых случаях вытяжку осуществляют в две стадии.

Для выравнивания М. по диаметру иногда используют метод волочения, аналогичный тому, к-рый применяют при калибровке металлик. проволоки. Напр., при получении М. из полиэтилентерефталата вначале проводят волочение в горячей воде, а затем — дополнительное ориентационное вытягивание. При этом получают М., отличающееся равномерным диаметром по всей длине и повышенной прочностью — 500 *мл/текс* (50 *гс/текс*). Приспособление для калибровки М. располагают перед зоной ориентационного вытягивания.

Вытянутое М. подвергают термообработке в обогреваемой камере. В результате может возрастать устойчивость М. к двойным изгибам, но одновременно увеличиваться жесткость в результате дополнительной кристаллизации полимера. Готовое М. принимают намоточное устройство. В зависимости от назначения М. выпускают на катушках или в мотках.

Свойства. В зависимости от вида исходного полимера, параметров формования и вида последующей обработки можно получить М. с различными свойствами (таблица).

Свойства основных видов моноволокон

Виды моноволокон	Основные показатели		
	диаметр, мм	прочность, <i>мл/текс</i> (<i>гс/текс</i>)	относительное удлинение, %
Полиамидные	0,03—1,0	300—600 (30—60)	20—40
Полиэтилентерефталатные (полиэфирные)	0,15—1,5	300—500 (30—50)	10—35
Полиолефиновые	0,1—1,0	350—700 (35—70)	15—30
Из сополимеров винилиденхлорида с винилхлоридом	0,5—1	150—300 (15—30)	15—45

Полиамидные М. обладают высокой усталостной прочностью, устойчивостью к истиранию, хорошей прочностью в петле и узле, однако недостаточной атмосферостойкостью. Высокий модуль упругости, хорошая износ- и атмосферостойкость характеризуют полиэфирные М.; основные недостатки этих волокон — невысо-

кая прочность в петле и узле, недостаточно хорошее восстановление после изгиба. Высокой прочностью и устойчивостью к двойным изгибам, небольшой плотностью, гидрофобностью обладают полиолефиновые волокна, к-рые, однако, имеют низкую устойчивость к истиранию и плохую атмосферостойкость. К достоинствам М. из сополимеров винилиденхлорида с винилхлоридом относят высокую устойчивость к истиранию, хорошие электроизоляционные свойства, гидрофобность, к недостаткам — низкую разрывную и усталостную прочность.

Применение. М. всех видов используют при изготовлении щеток взамен натуральной щетины (напр., для щеток мельничных и уборочных машин, малярных кистей, щеток для чистки одежды и обуви). М. применяют также для производства фильтровальных сеток и вибросит в нефтяной, угольной и химич. пром-сти. Полиэфирные М. используют для изготовления сеток бумагоделательных машин (взамен металлических) и транспортных лент, полиамидные — в качестве рыболовной лески (диаметром от 0,1 до 1 мм), в произ-ве рыболовных сетей, канатов; полиолефиновые — для изготовления легких канатов, сетей, обивочных материалов.

Лит.: Кларе Г., Фрицше Э., Греббе Ф., Синтетические полиамидные волокна, пер. с нем., М., 1966; Ненсен Ф., Утерманн В., *Kunststoff u. Gummi*, 3, № 12, 455 (1964); Геллер В. Э. [и др.], *Механика полимеров*, № 6, 146 (1965). В. Э. Геллер.

МОНОКРИСТАЛЛЫ полимеров — см. *Кристаллическое состояние*.

МОНОМЕР (monomer, Monomer, monomere) — низкомолекулярное вещество, молекулы к-рого способны вступать в реакцию друг с другом или с молекулами др. веществ с образованием полимера. О различных типах М. и их свойствах см. *Поликонденсация, Полимеризация, Реакционная способность мономеров, Функциональность мономеров*.

МОНОМЕРЫ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ (organosilicon monomers, Organosilikonmonomere, monomères organosiliciques).

Содержание:

Методы получения	302
Прямой синтез орванохлорсиланов	302
Пириолитические способы получения орванохлорсиланов	303
Термокаталитическое силлирование	304
Гидросиллирование непердельных соединений	304
Диспропорционирование заместителей у кремния	305
Металлорганический синтез	305
Получение мономеров на основе орванохлорсиланов	306
Свойства	307

Мономеры кремнийорганические — соединения, имеющие в молекуле один или несколько атомов кремния и способные превращаться в *кремнийорганические полимеры* или олигомеры.

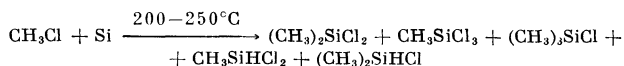
Наибольшее значение среди всех М. к. имеют орванохлорсиланы R_nSiCl_{4-n} и орванохлоркремнийгидриды $R_nSiCl_{3-n}H$. При получении кремнийорганич. мономеров и полимеров часто используют также чисто неорганич. соединения — $SiCl_4$ и $SiHCl_3$. Все остальные М. к. получают теми или иными превращениями указанных кремнийсодержащих соединений.

Методы получения

Прямой синтез орванохлорсиланов. В пром-сти орванохлорсиланы получают гл. обр. по т. наз. «прямому методу», заключающемуся во взаимодействии алкил- или арилхлоридов при 200—600 °С с элементарным кремнием. Последний входит в состав т. наз. контактных масс (сплавы или смеси порошков кремния и катализатора — меди в количестве от 3 до 30% по массе). Сокатализаторами служат такие элементы как Ag, Zn, Cd, Mg, Ca, Al и др. Для активирования контактных масс можно также до начала процесса или вместе с орванохлоридами пропускать через реактор водород, хлористый водород, хлор. Прямой синтез

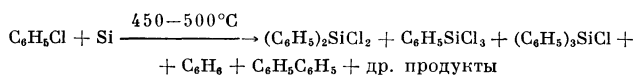
органохлорсиланов осуществляют по непрерывной схеме в аппаратах с механич. перемешиванием контактной массы (реакторы типа «вращающийся барабан» или с мешалкой), а также в высокопроизводительных аппаратах в кипящем слое. Состав получаемого конденсата и скорость реакции определяются составом и способом приготовления контактных масс, способом их активирования, наличием примесей в исходном органохлориде, аппаратурным оформлением процесса, а также временем контакта, темп-рой и давлением.

Важнейшие классы промышленных органохлорсиланов — метилхлорсиланы, этилхлорсиланы и фенилхлорсиланы. Получают их след. образом. При взаимодействии метилхлорида с контактной массой образуется сложная смесь продуктов:



В состав продуктов реакции могут входить также и др. кремнийсодержащие вещества, углеводороды, водород. Направленный синтез позволяет получать конденсат с содержанием диметилдихлорсилана > 80%. Добавление к метилхлориду водорода приводит к увеличению выхода метилхлоркремнийгидридов. Модификация контактной массы позволяет обогатить продукты реакции триметилхлорсиланом. Во всех случаях в заметных количествах образуются SiHCl_3 , SiCl_4 , а также метилхлорполисиланы и метилхлорполисилметилены.

Взаимодействие хлорбензола с контактной массой происходит при более высокой темп-ре:



В качестве сокатализатора весьма эффективно серебро, позволяющее проводить процесс при более низких темп-рах; используют также контактные массы с цинком и кадмием. Содержание дифенилдихлорсилана может достигать 80%. При добавлении HCl основным продуктом реакции является фенилтрихлорсилан; в этом случае в конденсате содержится значительное количество SiHCl_3 и SiCl_4 .

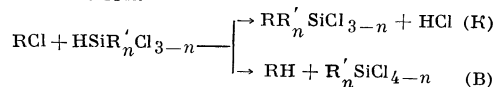
Прямой синтез используют также для производства этилхлорсиланов из этилхлорида. Варьируя различные факторы, получают конденсат с содержанием 20—65% диэтилдихлорсилана, 15—60% этилдихлорсилана, 10—50% этилтрихлорсилана и незначительного количества диэтилхлорсилана. Прямой синтез м. б. использован и для получения ряда иных органохлорсиланов, в частности с аллильными, высшими алкильными и арильными заместителями у кремния. Из дихлорпроизводных алифатич. углеводородов образуются М. к. с двумя хлорсилановыми группами, а также дихлорсилациклоалканы. Использование в прямом синтезе органобромидов позволяет получать органобромсиланы.

По реакции HCl с кремнием, ферросилицием или кремнийсодержащими контактными массами в пром-сти получают SiHCl_3 . Взаимодействие кремния или ферросилицида с хлором приводит к получению SiCl_4 . Трихлорсилан и четыреххлористый кремний являются исходными продуктами для приготовления различных М. к.; в нек-рых случаях их используют в качестве компонентов смеси хлорсиланов при получении полимеров.

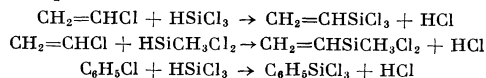
Пиролитические способы получения органохлорсиланов. Большое практич. значение имеют пиролитич. способы получения органохлорсиланов. Процесс проводят в проточной системе в газовой фазе при 500—750 °С. Реактором служит полая труба из стали, меди, керамики или кварца. Метод весьма удобен для технологии. оформления. Выходы М. к. достигают 80%.

Наибольшее значение имеет термич. конденсация, заключающаяся во взаимодействии арил- или алкенил-

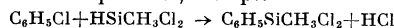
хлоридов с трихлорсиланом или органохлоркремнийгидридами. Основные направления взаимодействия отражаются схемой:



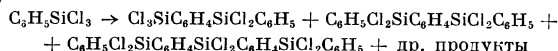
Реакцию, ведущую к целевому М. к., наз. конденсацией (К), ведущую к образованию углеводорода — восстановлением (В). Соотношение К/В определяется природой исходных органохлоридов и кремнийгидридов, условиями процесса и материалом реактора. Значение К/В уменьшается по мере замены атомов хлора в трихлорсилане органич. радикалами. Термич. конденсация нашла промышленное использование для получения винилтрихлорсилана, метилвинилдихлорсилана и фенилтрихлорсилана:



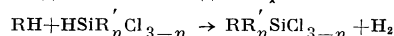
Термич. конденсация — удобный метод синтеза органохлорсиланов с двумя различными органич. заместителями у атома кремния, напр.:



Пиролиз позволяет из органохлорсиланов синтезировать др. классы М. к., напр. из фенилхлорсиланов — соединение с фениленовым мостиком между силильными группами:

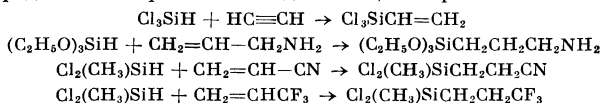


Термокаталитическое силилирование. Для получения арилтрихлорсиланов и арилорганохлорсиланов определенное значение имеет термокаталитич. силилирование ароматич. соединений в жидкой фазе:

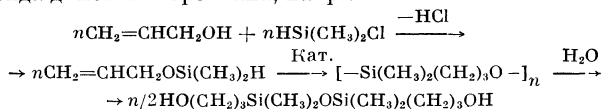


где R — арил; R' — метил, этил, фенил. Реакция проходит под давлением при темп-ре выше 200 °С в присутствии BCl_3 , BF_3 , AlCl_3 , соединений, образующихся при взаимодействии борной к-ты с хлорсиланами, и др. При более высоких темп-рах (400 °С) процесс может осуществляться и без катализаторов. Термокаталитич. силилирование используют в пром-сти для получения метилфенилдихлорсилана.

Гидросилилирование непредельных соединений. Для синтеза карбофункциональных алкилхлорсиланов, а также алкилхлорсиланов с высшими алкилами наибольшее распространение получила реакция гидросилилирования, заключающаяся в присоединении простейших М. к., имеющих связь $\text{Si} - \text{H}$, по кратным связям непредельных органич. соединений, напр.:



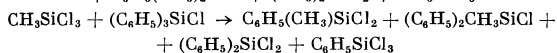
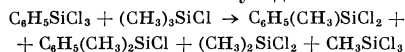
Представители класса α , ω -дикарбофункциональных мономеров типа $\text{F}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_n\text{F}$, где F = OH, SH, COOH, NH_2 и др., легко образуются при использовании в качестве органохлоркремнийгида диметилхлорсилана, напр.:



Гидросилилирование можно проводить как по периодич. схеме в обычных аппаратах с мешалками, так и непрерывно в проточной системе. Наиболее широко используются платиновые катализаторы, в частности r-ры платинохлористоводородной к-ты в спиртах; применя-

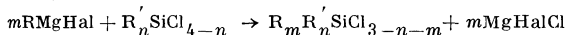
ют также различные соединения переходных металлов, а в нек-рых случаях — амины, амиды, фосфины и др. Гидросилилирование можно инициировать перекисями, УФ- и γ -облучением, а также проводить при повышенных темп-рах без инициаторов и катализаторов. В зависимости от природы исходных компонентов реакцию ведут при темп-рах от 0 до 150 °С. Во многих случаях гидросилилирование сопровождается экзотермич. эффектом. Выходы М. к. могут достигать 90—95%.

Диспропорционирование заместителей у кремния. Для получения орстанохлорсиланов с различными заместителями у атома кремния большое значение имеет реакция диспропорционирования. Использование в этой реакции орстанохлорсиланов, получаемых прямым синтезом, делает доступными ценные М. к. с метильными и фенильными заместителями у одного атома кремния:

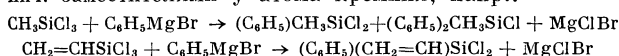


Варьируя соотношение исходных реагентов и условия реакции, можно добиться преимущественного образования одного из орстанохлорсиланов. Реакцию обычно проводят под давлением при 250—400 °С. Катализаторами диспропорционирования служат к-ты Льюиса. В орстанохлорсиланах с алкокси- и ацилокси группами органич. заместители легко диспропорционируют под действием щелочей и алколюлятов.

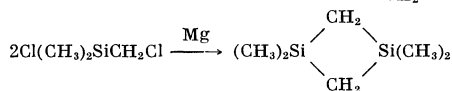
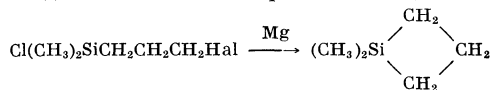
Металлоорганический синтез. Большое распространение в лабораторной практике получил металлоорганич. синтез М. к. на основе SiCl_4 , SiHCl_3 и орстанохлорсиланов. По синтетич. возможностям этот метод наиболее универсален и позволяет в одну или несколько стадий получить М. к. практически любого типа. Наибольшее применение нашел синтез М. к. с использованием реактива Гриньяра:



Магнийорганич. синтез широко используется для приготовления орстанохлорсиланов с различными органич. заместителями у атома кремния, напр.:



Этот метод позволяет синтезировать силациклоалканы:



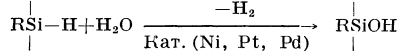
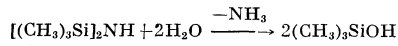
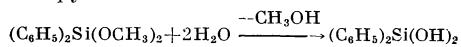
М. к. можно получать через магнийорганич. соединения как в одну, так и в две стадии (с приготовлением на первой стадии реагента Гриньяра). В качестве растворителей обычно используют органич. простые эфиры. В одностадийных процессах с эфирами кремниевой к-ты роль растворителя выполняет кремнийорганич. компонент реакции. В лабораторной практике М. к. часто готовят с помощью органич. соединений щелочных металлов (гл. обр. лития). Значительно меньшее распространение имеют синтезы с помощью цинк- и алюминийорганич. соединений.

Металлоорганич. синтез М. к. имеет ограниченное использование в пром-сти вследствие взрыво- и пожароопасности растворителей, необходимости отделения реакционной массы от образующихся солей металлов, трудности регулирования процесса. Как правило, метод используют в тех случаях, когда др. способы не м. б. применены, напр. для получения моно- или дисилациклобутанов.

Получение мономеров на основе орстанохлорсиланов.

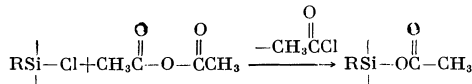
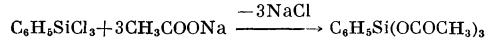
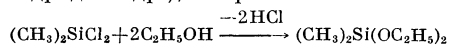
Реакциями замещения по связям Si — Cl орстанохлорсиланы м. б. превращены в М. к. с различными функциональными группами у атома кремния. Наибольшее значение среди этих М. к. имеют орстаноалкокси-, орстаноацилоксиланы и силанола. Последние являются промежуточными соединениями при получении полиорстаносилоксанов гидролитич. поликонденсацией (см. *Кремнийорганические полимеры*).

Нек-рые силанола м. б. получены гидролизом в мягких условиях М. к. с различными кремнефункциональными группами:

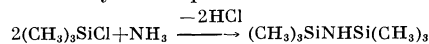


Силанола с алифатич. заместителями, как правило, в результате межмолекулярного взаимодействия легко отщепляют воду, превращаясь в соответствующие силосканы. Еще более нестабильны силандиола, содержащие две гидроксигруппы у атома кремния. Менее склонны к отщеплению воды силанола с разветвленными алифатич. и ароматич. заместителями у кремния.

Орстаноалкокси- и орстаноацилоксиланы получают взаимодействием орстанохлорсиланов соответственно со спиртами и к-тами или их производными (алколюляты, соли, ангидриды и др.), напр.:

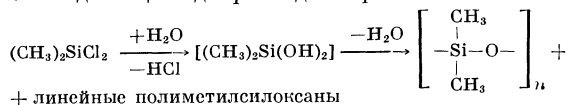


Взаимодействием орстанохлорсиланов с аминами синтезируют орстаноаминсиланы. Аммонолизом орстанохлорсиланов получают орстаносиланы:

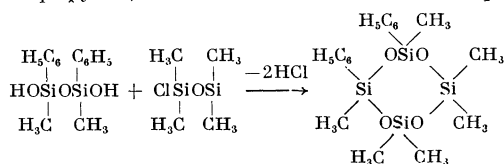


При аммонолизе диорганодихлорсиланов наряду с линейными силанами образуются орстаноциклосиланы ($-\text{R}_2\text{SiNH}-$)_n с n ≥ 3.

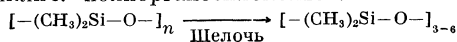
В качестве М. к. при получении линейных полиорстаноилоксанов, в частности эластомеров (см. *Кремнийорганические каучуки*), во многих случаях используют циклосилоксаны. Последние образуются при гидролитич. конденсации диорганодихлорсиланов:



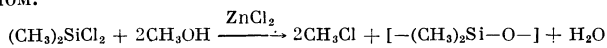
Образованию циклосилоксанов способствует проведение реакции в кислой среде. Циклосилоксаны с различными диорганосилоксановыми м. б. синтезированы гетерофункциональной конденсацией, напр.:



Низкомолекулярные циклосилоксаны м. б. получены термokatалитич. деполимеризацией линейных и высших циклич. полиорстаноилоксанов:



Перспективным является получение циклосилоксанов взаимодействием диметилдихлорсилана с метанолом:

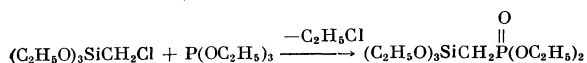
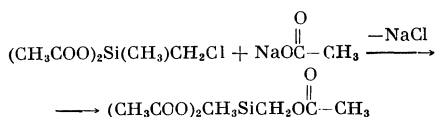
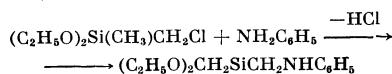


Образующийся метилхлорид может быть направлен в прямой синтез для получения метилхлорсиланов, что делает весь цикл производства экономически весьма выгодным.

Реакциями замещения в органич. радикале органохлорсиланы м. б. превращены в различные карбофункциональные М. к. Среди этих реакций наибольшее значение имеет хлорирование алкил- и арилхлорсиланов. Алкилхлорсиланы хлорируют в присутствии инициаторов (перекиси, динитрил азоизомасляной к-ты) или под действием облучения. Варьируя соотношение реагентов и условия процесса (в частности, выводя целевой продукт из зоны реакции), можно направленно синтезировать моно-, ди-, три- или полихлорпроизводные алкилхлорсиланов.

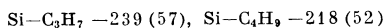
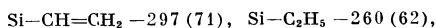
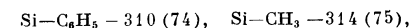
Арилхлорсиланы хлорируют молекулярным хлором с использованием в качестве катализаторов к-т Льюиса. Этим путем в пром-сти получают моно-, ди-, три- и тетрафторфенилтрихлорсиланы и соответствующие производные метилфенилдихлорсилана. Наиболее мягкими катализаторами, позволяющими значительно уменьшить степень побочной реакции расщепления связи Si—C_{фенил}, являются SbCl₃ и I₂. Хлоралкилхлорсиланы м. б. использованы в реакциях дегидрохлорирования для получения алкенилхлорсиланов, для кремнеалкилирования ароматич. соединений и в ряде др. реакций.

Проводя замещение по связи C—Cl органич. радикала хлорорганоксид- или хлорорганоксидоксифункциональными группами, напр.:



Свойства

При получении полиорганосилоксанов в большинстве случаев органич. заместители в молекулах М. к. не претерпевают изменений, и природа их в значительной степени определяет многие свойства полимеров. Важнейшими свойствами заместителей являются их химич. стабильность и прочность связи с кремнием. Прочность связи Si—C (характеризуемая ее энергией) для различных заместителей варьирует в широких пределах [в кДж/моль (в скобках — ккал/моль)]:



Фенилхлорсиланы и метилхлорсиланы имеют высокую термич. стабильность: заметный пиролиз их происходит при темп-рах выше 500 °С. Наличие функциональных групп в органич. заместителе понижает термич. устойчивость молекулы, что особенно заметно для алкильных групп с

функциональностью у β-углеродного атома. Так, (β-хлорэтил)хлорсиланы разлагаются при 350—400 °С, а (β-фторэтил)хлорсиланы уже при 150—250 °С. Как правило, связь Si—C достаточно стабильна к окислению; в первую очередь окисляются связи C—H.

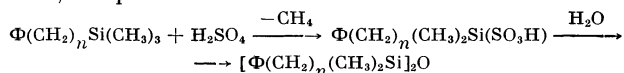
Связь Si—C вследствие разницы в электроотрицательности кремния и углерода (1,8 и 2,5 в шкале Полинга) достаточно полярна и склонна к расщеплению под действием электрофильных и нуклеофильных агентов. Алкильные заместители легко отщепляются под действием таких реагентов, как иод или галогеноводороды в присутствии каталитич. количеств к-т Льюиса. Конц. H₂SO₄ может отщеплять метильные (наиболее

Свойства кремнийорганических мономеров

Мономер	Темп-ра плавления, °С	Темп-ра кипения, °С	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰
Четыреххлористый кремний SiCl ₄	-70	57,6	1,4810	1,4126
Трихлорсилан HSiCl ₃	-128	31,8	1,3417	1,4020
Метилтрихлорсилан CH ₃ SiCl ₃	-90	66,1	1,2750	1,4110
Диметилдихлорсилан (CH ₃) ₂ SiCl ₂	-86	72	1,0637	1,4055
Триметилхлорсилан (CH ₃) ₃ SiCl	-40	57,7	0,8580	1,3885
Метилдихлорсилан CH ₃ SiHCl ₂	-92,5	41	1,1047	1,4222
Диметилхлорсилан (CH ₃) ₂ SiHCl	-111	36	0,8874	1,3845
Этилтрихлорсилан C ₂ H ₅ SiCl ₃	-105,6	100,5	1,2373	1,4256
Диэтилдихлорсилан (C ₂ H ₅) ₂ SiCl ₂	-96,5	129	1,0504	1,4309
Этилдихлорсилан C ₂ H ₅ SiHCl ₂	-107	75,4	1,0926	1,4129
Диэтилхлорсилан (C ₂ H ₅) ₂ SiHCl	-143	99,7	0,8895	1,4152
Винилтрихлорсилан CH ₂ =CHSiCl ₃	-	92,5	1,2426	1,4295
Метилвинилдихлорсилан (CH ₂ =CH)CH ₂ SiCl ₂	-	92,5—93,0	1,0868	1,4270
Фенилтрихлорсилан C ₆ H ₅ SiCl ₃	-	201,5	1,3240	1,5247
Дифенилдихлорсилан (C ₆ H ₅) ₂ SiCl ₂	-	304	1,2216	1,5819
Трифенилхлорсилан (C ₆ H ₅) ₃ SiCl	94—95	378	-	-
Фенилдихлорсилан C ₆ H ₅ SiHCl ₂	--	182	1,2115	1,5257
Метилфенилдихлорсилан (C ₆ H ₅)CH ₂ SiCl ₂	-	205,5	1,1866	1,5180
Диметилфенилхлорсилан (C ₆ H ₅) ₂ SiHCl	-	193,5	1,0320	1,5082
Метилдифенилхлорсилан (C ₆ H ₅) ₂ CH ₂ SiCl	-	295	1,1277	1,5742
Хлорметилтрихлорсилан ClCH ₂ SiCl ₃	-	118	1,4646	1,4535
Хлорметилметилдихлорсилан ClCH ₂ (CH ₃)SiCl ₂	-	121,5	1,2858	1,4500
Хлорметилдиметилхлорсилан ClCH ₂ (CH ₃) ₂ SiCl	-	115	1,0865	1,4360
Хлорфенилтрихлорсилан ClC ₆ H ₄ SiCl ₃	-	230—245	1,4280—	1,5400—
Метил(хлорфенил)дихлорсилан (ClC ₆ H ₄)CH ₂ SiCl ₂	-	230—240	1,4570—	1,5490—
Дихлорфенилтрихлорсилан Cl ₂ C ₆ H ₃ SiCl ₃	-	267—275	1,2920—	1,5350—
Дихлорфенилметилдихлорсилан (Cl ₂ C ₆ H ₃)CH ₂ SiCl ₂	-	262—270	1,3170—	1,5430—
γ-Трифторпропилтрихлорсилан F ₃ CCH ₂ CH ₂ SiCl ₃	-	113,5	1,5450—	1,5350—
Метил-γ-γ-трифторпропилдихлорсилан (F ₃ CCH ₂ CH ₂)CH ₂ SiCl ₂	-	121,5	1,4060—	1,5550—
β-Дианэтилтрихлорсилан CNCH ₂ CH ₂ SiCl ₃	34	109*	1,4200	1,5570
Метил(β-цианэтил)дихлорсилан (CNCH ₂ CH ₂)CH ₂ SiCl ₂	-	215	1,3990	1,3885
γ-Аминопропилтриэтоксисилан H ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₃ *	-	122*	1,2610	1,3946

* При 30 мм рт. ст.

легко). этильные, циклоалкильные и другие заместители, напр.:



где $\Phi = \text{NH}_2$, COOR и др. Эта реакция дает возможность легко получать различные бискарбофункциональные дисилоксаны. Наличие электроноакцепторных заместителей в алкильном радикале способствует стабилизации связи Si — C к действию электрофильных реагентов, однако облегчает отщепление карбофункциональной алкильной группы нуклеофильными реагентами. Так, хлорметильная группа легко отщепляется сильными щелочами, трихлорметильная — даже холодной водой.

Гетеролитич. отщепление арильных заместителей происходит значительно легче, чем алкильных. Наличие у кремния наряду с арильным радикалом электроотрицательных заместителей стабилизирует связь Si — C_{арил}. Так, если фенильная группа в фенилтриалкилсиланах отщепляется под действием HCl в мягких условиях, то дифенилдихлорсилан стабилен к такому воздействию даже в кипящей уксусной к-те. К-ты Льюиса, особенно AlCl₃, катализируют отщепление арильной группы в арилсиланах при действии галогенов, галогенводородов, галогенацилов, BF₃ и др. реагентов. Хлористый алюминий при нагревании с эквивалентным количеством фенилтрихлорсилана легко разрушает последний с образованием SiCl₄. Электроноакцепторные заместители в арильной группе, как и для алкильных групп, стабилизируют связь Si — C к действию электрофильных реагентов и облегчают ее расщепление под действием нуклеофильных.

Органохлорсиланы за небольшим исключением представляют собой жидкости, легко гидролизующиеся во влажной атмосфере с выделением HCl. Органоалкокси- и оргоаноциклоксиланы менее чувствительны к влаге воздуха. Оргоаноциклоксиланы и циклокарбосиланы водой не гидролизуются. Нек-рые физико-химич. константы основных М. к., выпускаемых пром-стью, приведены в таблице.

Лит.: Андрианов К. А., Методы элементоорганической химии. Кремний, М., 1968; Петров А. Д. [и др.], Синтез кремнийорганических мономеров, М., 1961; Борисов С. Н., Воронков М. Г., Лукевич Э. Я., Кремнеэлементоорганические соединения. Производные неорганогенов, Л., 1966; Vooghtoeve R. J. H., Organohalosilanes. Precursors to silicones, Amst.—[a. o.], 1967; Eaborn C., Organosilicon compounds, L., 1960; Bazant V. [a. o.], Organosilicon compounds, v. 1, v. 2 (1); v. 2 (2), Prague, 1965. Е. А. Чернышев.

МОРОЗОСТОЙКОСТЬ полимерных материалов (freeze resistance, Frostbeständigkeit, résistance au froid) — способность этих материалов сохранять при низких темп-рах свои эксплуатационные свойства.

Критерии М. различны в соответствии с различиями требований к материалу, связанных как с условиями его работы, так и с его исходными свойствами. Для стеклообразных полимеров М. — это отсутствие хрупкости. Для высокоэластич. полимеров (наряду с этим критерием) основным является требование ограниченного снижения деформируемости (податливости или разрывного удлинения) или ограниченного повышения твердости (модуля упругости), сохранения восстанавливаемости или коэфф. термич. расширения, отсутствия значительной кристаллизации (для кристаллизующихся каучуков). Т. обр., для эластомеров М. означает сохранение высокой эластичности. Поэтому для них температурной границей М. является стеклования температура, тогда как для стеклообразных полимеров — хрупкости температура.

Для практич. целей важна не только температурная граница М., но и степень сохранения тех или иных свойств при данной (низкой) темп-ре по сравнению с этими же свойствами при комнатной темп-ре. Этот

критерий обычно выражают коэфф. М. $K = \frac{X_T}{X_{20}}$ (где X_T и X_{20} — значения данного показателя при низкой температуре T и комнатной температуре). Величина коэффциента М. (заключенная в пределах от 0 до 1) не одинакова при оценке М. по изменению различных показателей.

Т. обр., М. данного материала м. б. охарактеризована либо в целом — температурной границей появления хрупкости или стеклования, либо частично — величиной коэффциента М. для данного показателя при данной температуре.

На практике М. выражают также способностью материала выдерживать без растрескивания разовое охлаждение до заданной темп-ры в течение определенного времени или многократные циклы охлаждения и нагревания. Эти испытания проводят, когда материал находится в ненапряженном состоянии либо деформируется будучи охлажденным (так испытывают пленки, изгибаемые вокруг стержня с определенным диаметром). Иногда представляет интерес сохранение электр. сопротивления, напр. для поли-*n*-кепилены, в к-ром при темп-ре жидкого гелия можно ожидать появления сверхпроводимости.

М. полимерных материалов зависит от продолжительности (скорости, частоты) нагружения, поскольку от нее зависят темп-ры стеклования и хрупкости, а также другие (испытываемые) свойства материала. Темп-ра T_K , отвечающая данному коэфф. М., связана с продолжительностью t или частотой ω нагружения

соотношением $\frac{1}{T_K} = A + B \lg t = C - B \lg \omega$ (где A , B , C — константы), в чем проявляется суперпозиции принцип температурно-временной.

Методы определения М. резин и пластмасс, т. е. тех классов полимерных материалов, для к-рых этот показатель наиболее важен, унифицированы (см. Испытания резин, Испытания пластических масс). С. Б. Ратнер.

МОЧЕВИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ЛАКИ И ЭМАЛИ

Мочевинно-алкидные лаки и эмали, алкидно-карбамидные лаки и эмали (urea-formaldehyde varnishes and enamels, Harnstoff-Formaldehydlacke und Emailen, vernis et émaux urée-formaldéhyde) — лакокрасочные материалы на основе смесей частично бутанолизированной мочевино-формальдегидной смолы (ее содержание в смеси пленкообразующих составляет обычно до 35%) с гидроксилсодержащим полиэфиром, чаще всего с тощей алкидной смолой. Отверждение таких материалов осуществляется в результате взаимодействия функциональных групп мочевино-формальдегидной и алкидной смолы; последняя служит также пластификатором лакокрасочных пленок. М.-ф. л. и э. могут отверждаться при 100—140 °С или при обычных темп-рах.

Материалы холодной сушки изготовляют одно- или двухкомпонентными (двухупаковочными). Последние состоят из лаковой основы и кислотного катализатора отверждения, к-рый вводят в лакокрасочный материал непосредственно перед его нанесением. Однокомпонентные материалы содержат в своем составе нитроцеллюлозу, к-рая ускоряет пленкообразование, пластификаторы (фосфаты, фталаты или касторовое масло) и отвердитель — ортофосфорную к-ту. Жизнеспособность таких материалов достигает 12 мес. Продолжительность их отверждения при комнатной темп-ре 1,0—1,5 ч, при 40—60 °С — 20—30 мин. Покртия из этих материалов, применяемые гл. обр. для отделки деревянной мебели, превосходят нитроцеллюлозные по твердости, водостойкости и стойкости при высоких и низких темп-рах. См. также Алкидные лаки и эмали.

М. М. Гольдберг.

МОЧЕВИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ (urea-formaldehyde resins, Harnstoff-Formaldehyd-Harze, re-

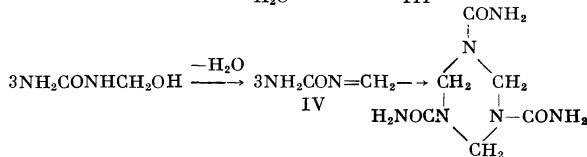
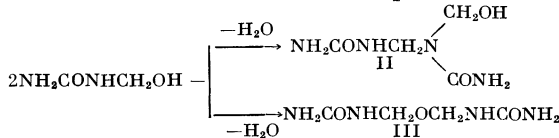
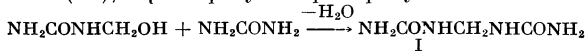
sines urée-formaldéhyde) — олигомерные продукты поликонденсации мочевины с формальдегидом, способные превращаться в пространственные (сшитые) полимеры.

Получение. Механизм образования М.-ф. с. подробно не выяснен. Однако установлено, что при поликонденсации мочевины с формальдегидом в водном р-ре в зависимости от рН среды, соотношения исходных компонентов, продолжительности реакции и темп-ры м. б. получены различные продукты. Так, в щелочной среде (рН 11—13) даже в разб. р-рах образуется монометилломочевина $\text{H}_2\text{NCONHCH}_2\text{OH}$; в нейтральных и слабощелочных средах (рН 7—8) в зависимости от соотношения исходных компонентов — моно- и диметилломочевины $\text{OC}(\text{NHCH}_2\text{OH})_2$. Последняя образуется также при взаимодействии монометилломочевины с формальдегидом. Положение равновесия этих реакций не зависит от рН среды, а определяется концентрацией реагирующих веществ и темп-рой.

При взаимодействии мочевины с формальдегидом в сильно кислой среде (рН < 3) образующиеся метилломочевины сразу же подвергаются дегидратации, давая метиленмочевину, например $\text{NH}_2 - \text{C} = \text{N}$, которые в условиях

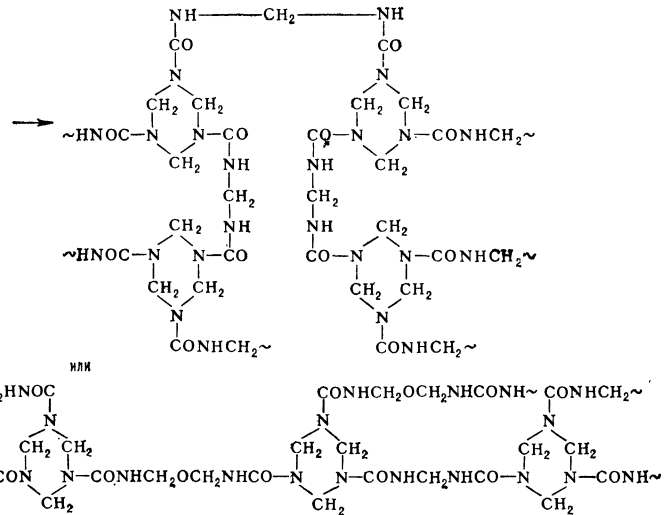
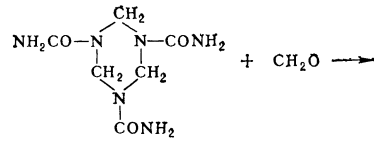
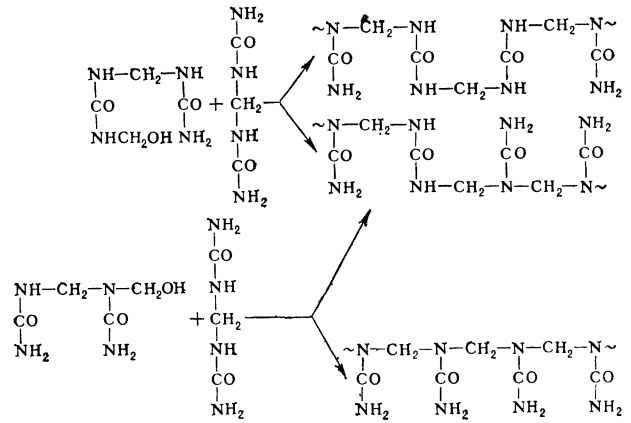
реакции быстро превращаются в полиметиленмочевины общей ф-лы $(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O})_n$ — неплавкие и нерастворимые аморфные продукты, не имеющие практич. значения. Поэтому для получения М.-ф. с. процесс следует проводить в условиях, способствующих образованию метилольных производных мочевины.

Моно- и диметилломочевины — белые кристаллич. продукты, растворимые в воде и метаноле; первый плавится при 111 °С (из этанола), второй — при 121—126 °С (из 80%-ного этанола); диметилломочевина при нагревании растворяется также в этаноле. При нагревании безводные моно- и диметилломочевины превращаются в полиметиленмочевины; первая полностью переходит в нерастворимый продукт при 100 °С, вторая — выше 140 °С. В водных кислых р-рах (рН 4,5—6,0) метилломочевина способна к дальнейшим превращениям с образованием, вероятно, метилен-бис-амида (I), метилметилен-бис-амида (II) или простого эфира (III) и азометилена (IV), к-рый сразу же тримеризуется:



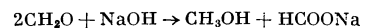
В аналогичных условиях скорость гомополиконденсации диметилломочевины очень низка. Она также взаимодействует с мочевиной и монометилломочевинной.

Предполагается, что основная реакция, приводящая к М.-ф. с., — бимолекулярная, и скорость ее пропорциональна концентрации водородных ионов. Далее приведены вероятные схемы образования М.-ф. с.



По-видимому, наиболее вероятна последняя схема, предусматривающая наличие в структуре полимера кислородных мостиков, присутствием к-рых можно объяснить выделение формальдегида при хранении и эксплуатации изделий из М.-ф. с.

Направление реакции мочевины с формальдегидом зависит также от темп-ры. Повышение ее выше 40 °С (оптимальная темп-ра для получения метилломочевины) способствует образованию нежелательных продуктов — метиленмочевин. Вероятность получения последних существует и в том случае, когда процесс начинается в условиях, благоприятных для синтеза метилломочевин; это связано с изменением рН среды в ходе реакции. Так, мочевина, способная образовывать с к-тами нестойкие соли, связывает муравьиную к-ту, всегда содержащуюся в формалине. В результате этого при добавлении мочевины в р-р формалина рН реакционной смеси повышается. Однако по мере расходования мочевины к-та высвобождается и рН понижается. Кроме того, в условиях реакции муравьиная к-та образуется из формальдегида (реакция Каниццаро — Тищенко):



По этой причине сначала получают метилольные производные мочевины, поддерживая нейтральную или слабощелочную среду (рН 7—8), а затем, не выделяя метилолмочевины из р-ра, в слабокислой среде (рН 3—6,5) осуществляют их поликонденсацию. Слабокислая среда предотвращает чрезмерное нарастание вязкости смолы и преждевременное гелеобразование (особенно на стадии сушки). Для регулирования рН среды используют буферные вещества (ацетат натрия и его смесь с лимонной к-той, карбонат аммония и др.), а также уротропин. При нагревании мочевины и формальдегида в присутствии последнего р-р с течением времени приобретает ту кислотность, к-рую он имел до прибавления уротропина. По-видимому, уротропин образует с муравьиной к-той буферные соли, разрушающиеся при нагревании. Проведение реакции в водных средах препятствует отщеплению воды от метилолмочевины, что предотвращает их переход в метиленмочевины.

Технология производства М.-ф. с. в значительной мере определяется их назначением.

Для синтеза М.-ф. с. обычно используют 30%-ные водные р-ры формальдегида, содержащие ок. 1% метанола. С повышением концентрации формальдегида увеличивается содержание метанола; напр., 40%-ные р-ры содержат его до 10%. Метанол способствует образованию метилированных смол невысокой мол. массы, легко разрушающихся водой после отверждения. Кроме того, с увеличением содержания метанола в формалине возрастает абсорбция паров воды отвержденными смолами (с 2% при использовании безметанольного водного р-ра формальдегида до 6—10% при содержании метанола 8%). Молярное соотношение мочевины/формальдегид колеблется в пределах 1/1,3—1/1,8. Темп-ный режим существенно зависит от назначения смолы. Проводя поликонденсацию при темп-ре ок. 40 °С, получают связующее для пресс-порошков (см. *Аминопласты*). Смолы, используемые в произ-ве *слоистых пластиков*, и смолы, модифицированные спиртами (см. ниже), синтезируют при 70—120 °С.

Содержание свободного формальдегида в М.-ф. с. колеблется в пределах 0,9—4,0%. Смолу, содержащую минимальное количество свободного формальдегида, получают методом поликонденсации с постепенным вводом мочевины (три порциями) с таким расчетом, чтобы исходное молярное соотношение мочевины/формальдегид, равное 1/2,2, после загрузки третьей порции мочевины составляло 1/1,55. Процесс проводят при рН 6—6,2 и темп-ре 90—92 °С.

Смолы с мол. массой, в 2—2,5 раза превышающей обычное значение, получают в присутствии полимерных карбоксилсодержащих катионитов, в ионогенные группы к-рых введены ионы переходных металлов с незаполненной *d*-орбиталью. Такие М.-ф. с. содержат всего 0,5—1% формальдегида, а после отверждения при кипячении в воде теряют лишь 12—13 мг/дм² связанного формальдегида (обычно 40—50 мг/дм²), при кипячении в 1%-ном р-ре уксусной к-ты — до 3—4 мг/дм² (обычно 15—20 мг/дм²).

Полученный олигомер обрабатывают аммиачной водой, что увеличивает продолжительность хранения готового продукта, к-рая составляет обычно 2—12 мес. Основная масса М.-ф. с. выпускается и находит применение в виде водных р-ров.

Порошкообразные («сухие») смолы более стабильны при хранении (до года и более), чем водные р-ры. Кроме того, их удобнее транспортировать. Однако производство таких смол весьма сложное и дорогостоящее. Их получают путем центробежного, механич. или пневматич. распыления жидкой смолы и сушки ее в потоке горячего воздуха, перегретого пара и др. Объем производства таких смол невелик.

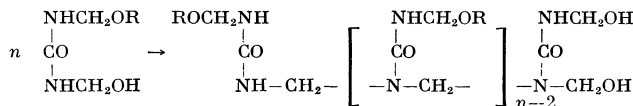
Свойства. М.-ф. с. — твердые продукты белого цвета, легко растворимые в воде и не растворимые в органич.

растворителях. *Отверждение* М.-ф. с. ускоряется в присутствии кислотных катализаторов и с повышением темп-ры. В качестве катализаторов используют как органические (щавелевая, фталевая), так и минеральные (фосфорная, соляная) к-ты и нек-рые соли (AlCl₃, ZnCl₂). Продукты отверждения — бесцветные, светостойкие, легко окрашивающиеся полимеры (см. также *Аминопласты*, *Карбамидные клеи*). Смолы, отвержденные при низких темп-рах даже в присутствии больших количеств катализатора, имеют пониженную водостойкость. При повышении темп-ры отверждения водостойкость возрастает. Однако продукты, полученные в оптимальном режиме (120—140 °С, катализатор), все же частично разлагаются под действием горячей воды или водных р-ров солей. Это обусловлено недостаточной разветвленностью цепей и малым кол-вом поперечных связей, о чем свидетельствует низкое *коксовое число* продуктов отверждения (14—21,5%) и их быстрая деструкция при нагревании без доступа воздуха.

Существенный недостаток М.-ф. с. — выделение формальдегида в процессе переработки и при эксплуатации отвержденных смол. Это объясняется наличием в материале формальдегида, не прореагировавшего при поликонденсации, а также образованием его вследствие наличия в полимере метилольных групп и метилэфирных связей, превращающихся в метиленовые. Формальдегид оказывает токсич. действие на организм человека и вызывает растрескивание изделий.

Отвержденные М.-ф. с. (в отличие от феноло-формальдегидных) прозрачны даже тогда, когда в них содержится 10—15% воды. Вода находится в полимере в диспергированном состоянии и химически не связана с ним. Она постепенно испаряется даже при комнатной темп-ре, причем происходит усадка и растрескивание материала. Поэтому для удержания нек-рого количества воды в М.-ф. с. иногда вводят гидрофильные добавки (поливиниловый спирт, крахмал, белковые вещества) и твердые наполнители (напр., древесную муку), препятствующие усадке полимера.

Модификация. Для повышения водостойкости, придания способности растворяться в органич. растворителях, увеличения гидрофобности и адгезии или для улучшения совместимости с др. полимерами и компонентами, входящими в состав лаков, эмалей, клеев, М.-ф. с. обычно модифицируют. Модификация м. б. осуществлена на стадии синтеза олигомеров путем частичной этерификации по метилольным группам одноатомными (бутиловым, фуриловым) или многоатомными (чаще всего этилен-, диэтилен- и триэтиленгликолями) спиртами, а также путем замены части мочевины в реакционной смеси на фенол или меламин. При этерификации сначала образуются, вероятно, неполные эфиры диметилмочевины HOCH₂NHCONHCH₂OR, к-рые вступают в поликонденсацию, превращаясь в смолу, растворимую в органич. растворителях:



Отверждение такого олигомера сопровождается отщеплением спирта.

Модификация М.-ф. с. б у т и л о в ы м с п и р т о м м. б. осуществлена несколькими методами. Для метода, основанного на нагревании предварительно синтезированных эфиров диметилмочевины, характерны относительно невысокие выходы олигомеров (до 60%).

Лучшие выходы достигаются при поликонденсации мочевины с формальдегидом (молярное соотношение 1/2) в присутствии 10-кратного количества бутилового спирта (от массы мочевины). Реакция протекает при темп-ре кипения смеси, причем из сферы реакции непрерывно

выводятся пары воды и спирта (бутиловый спирт образует азеотроп с водой), к-рые, конденсируясь, направляются в отстойник; из последнего бутиловый спирт непрерывно возвращается в зону реакции. По мере удаления воды темп-ра реакционной смеси непрерывно повышается, и при 117,5 °С (темп-ра кипения бутилового спирта) начинает отгоняться спирт. Процесс заканчивается при получении 60—70%-ного р-ра олигомера в бутиловом спирте. Иногда для предотвращения образования неплавких и нерастворимых продуктов в процессе поликонденсации добавляют небольшое количество регулятора рН среды — гексаметилентетрамина.

М.-ф.с., модифицированные бутиловым спиртом, можно получать также и по иной технологии. Сначала при кипячении формалина со спиртом синтезируют бутилформаль. Затем добавляют водный р-р мочевины и продолжают кипячение. Спустя 1 ч отгоняют в вакууме азеотропную смесь воды и бутилового спирта, а затем спирт до достижения требуемой вязкости р-ра.

Модификация бутиловым спиртом придает М.-ф.с. способность хорошо совмещаться с алкидными, полиэфирными и эпоксидными смолами, с нитроцеллюлозой и др. полимерами, а также с растительными маслами. Лаки на основе таких смол образуют светостойкие, с высокой поверхностной твердостью покрытия.

При модификации М.-ф.с. фуриловым спиртом [молярное соотношение мочевины/формальдегид составляет (1—1,75)/3,0] сначала осуществляют конденсацию мочевины с формальдегидом в щелочной среде (рН 8,0—9,0) при кипении реакционной смеси (96—98 °С). При этом контактные газы (после каталитич. окисления метана или метанола), содержащие формальдегид, поглощают водным р-ром мочевины. Завершают процесс в том же темп-рном интервале в кислой среде (рН 4,9—5,3). После достижения вязкости по вискозиметру ВЗ-4 13,3—14,0 сек (коэфф. рефракции 1,419—1,422) рН р-ра доводят 2 н. р-ром щелочи до 7,0—8,0 и затем упаривают в вакууме до вязкости 18—20 сек (по ВЗ-4). К этому т. наз. конденсационному р-ру добавляют фуриловый спирт в количестве 15—50% от общей массы р-ра и доводят рН до 7,5—8,5. Полученные р-ры обладают низкой вязкостью. Применение газофазного метода позволяет исключить стадию получения формалина, использовать тепло, выделяющееся при растворении формальдегида, на проведение поликонденсации и исключить стадию выпаривания лишней воды, снизив тем самым энергозатраты.

Модифицированные фуриловым спиртом М.-ф.с. (т. наз. карбамидно-фурановые смолы) легко совмещаются с наполнителем (песком), обеспечивая прочность и термостойкость отвержденных композиций (в частности, стержней для литья).

Модификация М.-ф.с. гликолями обеспечивает повышение адгезии. Произ-во таких олигомеров мало отличается от технологии получения немодифицированных М.-ф.с. и осуществляется на том же оборудовании (см. рисунок).

Смесь исходных компонентов (рН 6,5—7) из смесителя закачивается насосом в напорную емкость, из к-рой самотеком поступает в реактор; туда же подается гликоль. Темп-ра греющей поверхности реактора составляет 120—140 °С, а темп-ра реакционной смеси 105—115 °С. Реактор снабжен холодильником, к-рый при пуске аппарата работает как обратный, а в течение всего процесса — как прямой, что обеспечивает постоянную отгонку воды из получаемого р-ра смолы. Готовый олигомер непрерывно поступает в аппарат, куда также подается 25%-ная аммиачная вода (1 ч. на 3 ч. смолы). Содержание сухого вещества в готовом олигомере составляет не менее 70%, вязкость по вискозиметру ВЗ-1 30—50 (мн.сек)/м², или спз.

Модификация М.-ф.с. поливинилацетатной эмульсией осуществляется путем добав-

ления эмульсии в готовую смолу или в реакционную смесь при поликонденсации. В последнем случае взаимодействие мочевины с формальдегидом осуществляют вначале в щелочной среде, вводят эмульсию и завершают процесс в кислой среде (рН снижается при введении эмульсии). Молярное соотношение мочевины/формальдегид составляет (1—1,5)/2,0; с увеличением молярной доли формальдегида увеличивается продолжительность отверждения и снижается содержание сво-

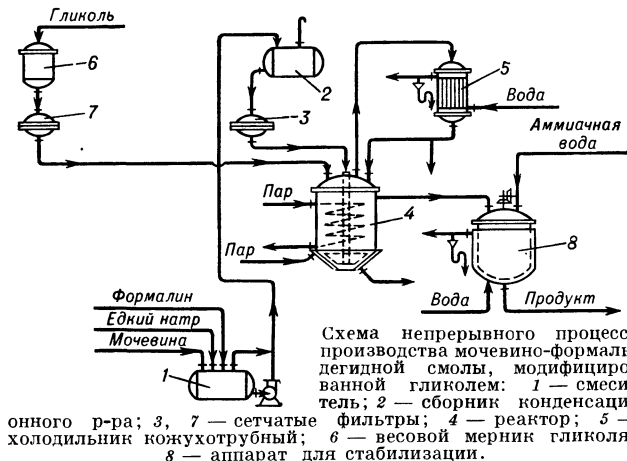


Схема непрерывного процесса производства мочевино-формальдегидной смолы, модифицированной гликолем: 1 — смеситель; 2 — сборник конденсационного пара; 3, 7 — сетчатые фильтры; 4 — реактор; 5 — холодильник кожухотрубный; 6 — весовой мерник гликоля; 8 — аппарат для стабилизации.

бодного формальдегида в готовой смоле. Модификация клеевых М.-ф.с. поливинилацетатной эмульсией способствует снижению хрупкости клевого шва и повышению его прочности.

Применение. М.-ф.с. применяют в качестве связующих в производстве *аминопластов, слоистых пластиков* и для изготовления клеев (см. *Карбамидные клеи*). М.-ф.с., модифицированные бутиловым спиртом, используют в смеси с др. пленкообразующими для приготовления электроизоляционных, декоративных, антикоррозионных лакокрасочных материалов (см. *Мочевино-формальдегидные лаки и эмали*).

М.-ф.с., модифицированные фуриловым спиртом, используют для изготовления литейных стержней для алюминиевого и чугунного литья. Они экономически выгодны в высокопроизводительном литейном производстве.

М.-ф.с., модифицированные поливинилацетатной эмульсией, используют в производстве карбамидных клеев и в качестве связующих в произ-ве слоистых пластиков, к к-рым предъявляются высокие требования по водостойкости.

Водоземляные М.-ф.с., модифицированные глицерином, способствующим снижению хрупкости полимера, используют для получения тепло- и звукоизоляционного пенопласта — *мипоры*.

В СССР производится М.-ф.с. марок МФ, М, УКС, бартрев. За рубежом М.-ф.с. выпускают под названиями: аутосет, формасет, циакорезин, уракорезин, америте (США); фиталак, каларок (Великобритания); ипорка, бекурол, фестопас, элмопласт (ФРГ); гедамин (Франция); аминоцел (Италия); сидонур (США, Канада, Великобритания, ФРГ), деламин (Австрия) и др.

Лит.: Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, М., 1964; Хувинк Р., Ставерман А. [сост.], Химия и технология полимеров, пер. с нем., т. 2, ч. 2, М., 1966; Голдинг Б., Химия и технология полимерных материалов, пер. с англ., М., 1963; Bachmann A., Bertz T., Aminoplaste, 2 Aufl., Lpz., 1970; Технология пластических масс, М., 1972. Г. М. Цейтлин.

МЯГЧИТЕЛИ — см. *Пластификаторы*.

НАБУХАНИЕ полимеров (swelling, Quellung, gonflement) — увеличение объема (массы) полимеров в результате поглощения низкомолекулярной жидкости или ее паров. Неограниченным Н. иногда наз. процесс растворения полимера, однако правильнее применять термин «набухание» только в тех случаях, когда жидкость поглощается ограниченно, или к стадии, предшествующей растворению, поскольку, как правило, представление о Н. связывается с сохранением общей формы образца.

Количественные характеристики Н. — степень Н. и скорость Н. Степень Н. (α) определяют отношением массы (объема) поглощенной полимером жидкости к массе (объему) исходного полимера (m_0):

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$

где m — масса (объем) набухшего образца. В случаях, когда $m \gg m_0$, степень Н. часто выражают отношением m/m_0 .

Скорость Н. $dx/d\tau$ (τ — продолжительность Н.) обычно имеет максимальное значение в начале процесса. При ограниченном Н. по мере приближения системы к состоянию равновесия $dx/d\tau \rightarrow 0$, а $\alpha \rightarrow \alpha_{\max}$ (α_{\max} — равновесная, или максимальная, степень Н.). Кинетика Н. может быть описана различными ур-ниями. Для простейшего случая (кривая 1 на рис. 1) широко используют дифференциальное ур-ние

$$dx/d\tau = k(\alpha_{\max} - \alpha)$$

или его интегральную форму

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha}$$

где k — константа скорости Н.; α_{\max} — степень Н. ко времени τ . В нек-рых случаях (см. ниже) после достижения максимальной степени Н. полимер «отдает» часть поглощенной жидкости в результате перестройки своей структуры и протекающих при этом релаксационных процессов (см. рис. 1, кривую 2).

Изотропные полимерные материалы, у к-рых нет ориентации макромолекул в каком-либо направлении, сохраняют при Н. исходную форму. При

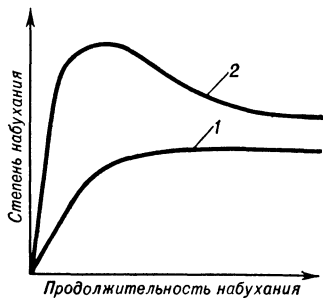


Рис. 1. Кинетические кривые набухания полимеров: 1 — типичная кривая набухания; 2 — кривая набухания, осложненного релаксационными процессами.

Н. анизотропных полимерных материалов (пленок и особенно волокон) размеры образца в направлении, перпендикулярном оси ориентации, изменяются значительно больше, чем вдоль этой оси. В нек-рых случаях наблюдается даже усадка материала вдоль оси. Количественно анизотропия Н. полимеров характеризуется отношением продольного удлинения (усадки) к изменению поперечных размеров. Это отношение может служить косвенным показателем степени ориентации по-

лимерного материала. При Н. искусственных волокон, сохраняющих после формирования внутренние напряжения, размеры вдоль оси волокна изменяются во времени по сложной кривой (рис. 2). При этом степень Н. волокна на всех стадиях процесса больше 1 (здесь и далее за степень Н. принято отношение m/m_0).

При Н. в условиях сохранения постоянного объема полимера внутри образца развиваются очень высокие давления. При поглощении полимером первых порций жидкости (до 3—5% по массе)

давление набухания составляет несколько сот $Мн/м^2$ (несколько тысяч $кгс/см^2$), а при поглощении двух-четырёхкратного количества оно уменьшается до 0,15—0,2 $Мн/м^2$ (1,5—2 $кгс/см^2$). Установлению равновесия отвечает нулевое давление Н.

При взаимодействии полярных полимеров с полярными низкомолекулярными жидкостями поглощение первых порций жидкости сопровождается выделением довольно большого количества тепла; дальнейшее поглощение сопровождается незначительным тепловым эффектом. Н. гибкоцепных неполярных полимеров в неполярных жидкостях не связано с существенными тепловыми эффектами, т. к. происходит в основном за счет изменения энтропии системы.

Набухание аморфных полимеров. Теоретически степень Н. аморфного полимера, свободного от остаточных внутренних напряжений и с однородным молекулярно-массовым распределением по всему объему, определяется положением точки на диаграмме состояния системы полимер — низкомолекулярная жидкость (рис. 3).

Если через x_0 обозначена доля полимера (по массе) в системе при темп-ре T_0 , то степень набухания по мас-

Рис. 3. Диаграмма состояния системы полимер (П) — низкомолекулярная жидкость (Ж): T_k — критич. темп-ра совместимости компонентов; T_0 — темп-ра опыта; x_0 — равновесная концентрация полимера в набухшей системе при темп-ре опыта. Область распада системы на две фазы заштрихована.



се (в %) составит $\frac{1}{x_0} 100$. Выше критич. темп-ры смешения понятие о равновесной степени Н. не имеет смысла, т. к. полимер и низкомолекулярная жидкость совместимы в любых соотношениях.

Состояние равновесия при Н. аморфного полимера термодинамически отвечает равенству химич. потенциалов низкомолекулярной жидкости в чистом виде и в на-

бухшем полимере. Для чистой низкомолекулярной жидкости относительное давление паров над набухшим полимером в положении равновесия равно единице. Снижение этого давления в результате введения в жидкость каких-либо растворимых веществ должно приводить, в принципе, к уменьшению степени N полимера. Это явление осложняется, однако, если вводимый в жидкость компонент активно взаимодействует с полимером (напр., является растворителем для полимера). Схематически изменение степени N при введении нового компонента можно передать диаграммой состояния трехкомпонентной системы (рис. 4). Пусть чистая низкомолекулярная жидкость J_1 вызывает N полимера P до значения, определяемого положением точки a . При

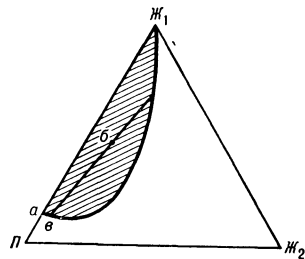


Рис. 4. Диаграмма состояния системы полимер (P) — низкомолекулярная жидкость (J_1) — растворитель (J_2): a — начальный состав набухшего полимера; b — суммарный состав системы после введения растворителя; c — конечный состав набухшего полимера.

введении третьего компонента J_2 , к-рый является растворителем для полимера, в количестве, отвечающем точке b , концентрация полимера в p -ре и соответственно степень N его определится положением точки c на соответствующей кривой равновесия.

Степень N аморфных полимеров обычно возрастает с темп-рой, что объясняется увеличением подвижности компонентов системы. Но для нек-рых систем, например целлюлоза (или ее низкозамещенный эфир) — вода, степень N понижается с повышением температуры. Это является следствием разрушения при повышенных температурах водородных связей между водой и полимером.

Степень N аморфных полимеров в существенной степени зависит от предыстории образца. В пленках и волокнах, полученных испарением растворителя из однофазных p -ров полимера, могут сохраниться внутренние напряжения, возникшие в момент перехода в стеклообразное состояние. При этом промежуточные значения степени N могут оказаться более высокими, чем равновесная величина ее (см., напр., рис. 1, кривую 2). Более значительным оказывается влияние на N предыстории образца полимера в тех случаях, когда при его получении система застудневала. В студне, полученном из p -ра полимера в результате охлаждения или добавления вещества, не являющегося растворителем, при высушивании сохраняются большие внутренние напряжения, вызванные неравновесным характером удаления растворителя, а также распадом системы на две фазы. Набухающий образец стремится восстановить тот объем и форму, к-рые были присущи студне перед высушиванием. Так, степень N желатины тем выше, чем ниже была исходная концентрация p -ра, из к-рого получался студень. Если же получить образец желатины из p -ра путем испарения воды при темп-ре выше точки застудневания (расположенной в интервале 33—38 °C), то степень последующего N в воде резко уменьшается.

Гистерезисные эффекты при N полимеров, полученных высушиванием студней, отчетливо проявляются также при растворении желатины. Если пластинку желатины (или столярного клея) погрузить в горячую воду, то на ее поверхности образуется слой гомогенного конц. p -ра, к-рый препятствует проникновению воды в толщу пластинки, и требуется очень продолжительное время для перевода всей массы образца в p -р. С другой стороны, N пластинки в холодной воде протекает очень быстро благодаря релаксационному восстанов-

лению объема, к-рый студень занимал до сушки. Проникновение воды внутрь пластинки способствует последующему быстрому растворению желатины при нагревании.

Степень N трехмерных полимеров зависит от частоты сетки. Так, для слабовулканизованного каучука степень N в углеводородах может составлять 500—1000%, для эбонита (высокая частота сетки) — 150—250%. При соблюдении определенных условий по степени N сшитого полимера можно оценить частоту сетки. Подробнее о термодинамике N сшитых полимеров см. *Студни*.

Набухание кристаллизующихся полимеров. Полностью закристаллизованный полимер не должен, в принципе, набухать в жидкостях. Однако вследствие того, что реально ни один из полимеров полностью не кристаллизуется, и благодаря наличию дефектов в кристаллитах кристаллич. полимеры также набухают. Если по условиям получения полимера кристаллизация не была завершена до момента стеклования его аморфной составляющей, то N в жидкости может привести к смещению точки стеклования ниже темп-ры опыта и к дополнительной кристаллизации аморфной части полимера. При этом кривая в координатах степень N — время может иметь максимум (т. е. происходит уменьшение степени N во времени).

Практическое значение явления набухания. N является необходимой стадией во мн. процессах модификации и переработки полимеров, напр. при их *пластификации*. При модификации полимеров в результате N облегчается доступ реагентов внутрь частиц полимера. Напр., в произ-ве вискозного волокна и целлофана для ускорения образования ксантогената целлюлозу обрабатывают водными p -рами щелочей, вызывающими сильное N волокон. В связи с этим большое внимание уделяется условиям получения исходного материала, поскольку на степень N оказывает существенное влияние предыстория полимера. Технологич. процессы крашения волокон, варки древесины, дубления кожи, переработки продуктов питания и мн. другие также связаны с явлениями N .

Во мн. случаях N полимерных материалов нежелательно. Так, N природных и искусственных волокон, кожи приводит к изменению размеров и формы изделий из них после смачивания. Интенсивное N резины в маслах ограничивает использование изделий из натурального и нек-рых видов синтетич. каучука в качестве амортизационных деталей в приборах и машинах. Упаковочные материалы из целлофана при N в воде не только меняют размеры, но и теряют до 50—60% первоначальной механ. прочности. Лакокрасочные покрытия в результате N легко отслаиваются от подложки. Для предупреждения этих отрицательных явлений изделия из полимеров защищают покрытиями, стойкими в агрессивной среде, либо подвергают полимер структурной или химич. модификации, в частности сшиванию. Структурная модификация, приводящая к резкому уменьшению N в воде, происходит, напр., при ориентационной вытяжке поливинилспиртовых волокон.

Лит.: Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, 2 изд., М., 1967; Тагер А. А., Физико-химия полимеров, 2 изд., М., 1968; Козлов П. В., Физико-химия афиро-целлюлозных пленок, М., 1948, с. 286; Jorling D. W., J. Appl. Chem., 6, pt. 2, 79 (1956). С. П. Папков.

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА полимеров (supermolecular structure, übermolekulare struktur, structure supermoléculaire) — физическая структура полимерных тел, обусловленная различными видами упорядочения во взаимном расположении макромолекул.

В 1957 В. А. Каргин, А. И. Китайгородский и Г. Л. Слонимский на основании анализа данных элект-

ронномикроскопических и рентгеноструктурных исследований, изучения механич. релаксационных явлений и др. физич. процессов в полимерах сделали вывод о невозможности полностью хаотич. расположения макромолекул ни в одном из физич. состояний полимеров, как аморфных (включая расплавы, р-ры и студни), так и кристаллических (см. *Структура*). Так, напр., было установлено, что цепные макромолекулы в одних случаях свернуты «сами на себя» в клубки (молекулярные глобулы), собирающиеся в более крупные агрегаты (гроздь), а в других — образуют системы гибких или жестких цепных макромолекул (*пачек*), в к-рых каждая цепь в основном граничит по всей своей длине с одними и теми же соседними цепями. Это обуславливает продолговатую форму и необычно большую длину роя более или менее вытянутых макромолекул, т. е. пачки, по сравнению с роем малых молекул.

Обнаружение Н. с. позволило объяснить казавшиеся противоречивыми данные, указывающие, с одной стороны, на гибкость макромолекул и хаотичность их теплового движения, а с другой — на сложную микронеоднородность строения полимерных тел.

Представление о Н. с. в течение нескольких лет получило многочисленные экспериментальные подтверждения и стало эффективной руководящей идеей в современной структурной физике полимеров.

Многоступенчатость форм надмолекулярной структуры и их превращения

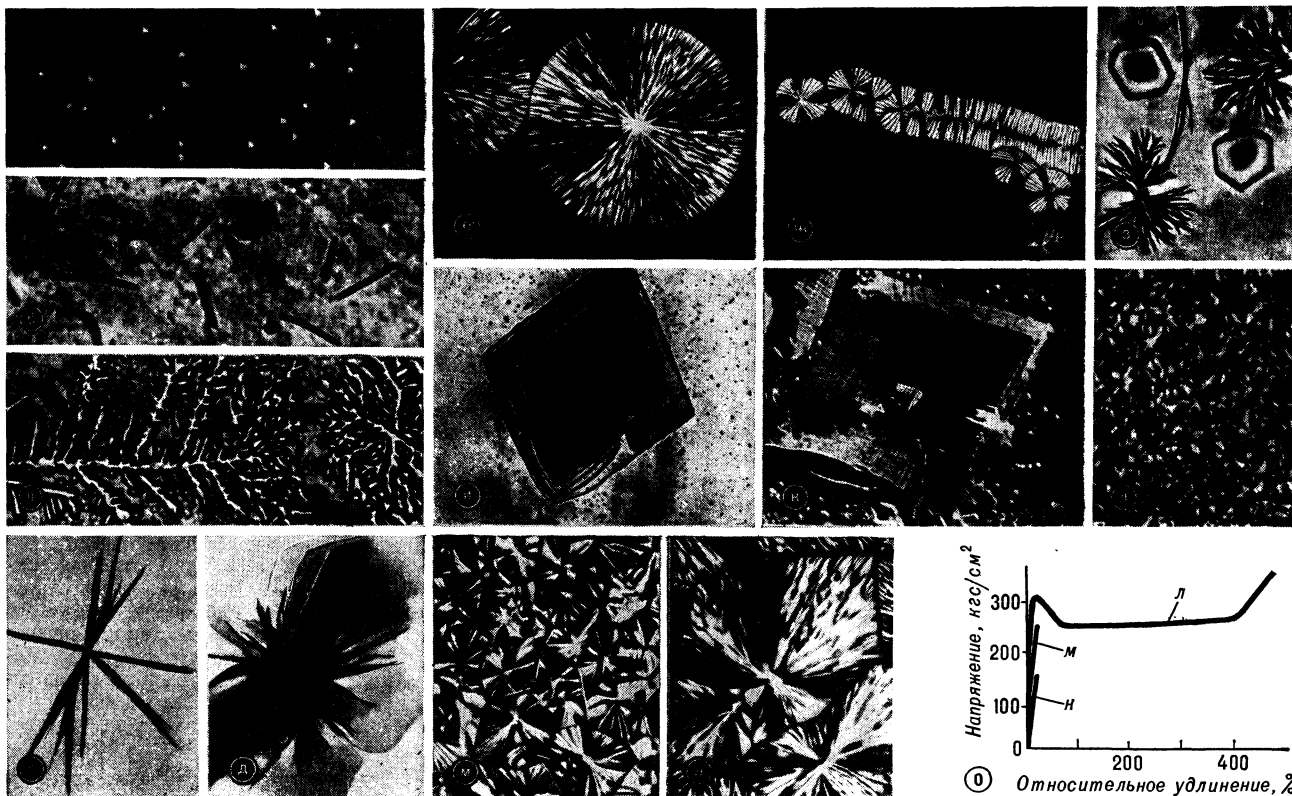
В аморфных полимерных телах (полимерных стеклах, эластомерах, расплавах и р-рах полимеров) пачки и глобулы подвергаются дальнейшей агрегации, приво-

дящей к образованию более сложных и крупных элементов Н. с. (фибрилл, дендритных образований и др.), разнообразные формы к-рой (см. рис.) пока изучены мало. Естественно, что возможность образования разных форм Н. с. одного и того же полимерного вещества обуславливает существование одинаковых по химич. строению аморфных полимерных тел, обладающих различными механическими и др. физич. свойствами.

Пачки и глобулы в определенных, зависящих от химич. строения полимера условиях, способны переходить одна в другую. Так, напр., в случае р-ра полимера изменение природы растворителя может привести к развертыванию скрученных гибких макромолекул линейного строения и агрегации их в пачки, а также к обратному процессу дезагрегации пачки и образования глобул. При достаточной гибкости пачек может происходить их свертывание, т. е. образование более крупных глобулярных форм Н. с.

Механическими и тепловыми воздействиями можно вызывать превращения одних форм Н. с. в другие. Примерами являются возникновение *ориентированного состояния* аморфных полимеров, в частности развертывание некоторых глобулярных форм Н. с. при их одноосном растяжении, образование из р-ра полимера физич. пространственной сетки из макромолекул, пачек или др. элементов Н. с. (см. *Студни*). Такие физич. структурные превращения в аморфных полимерах во многом напоминают фазовые превращения.

Несравненно большее разнообразие форм Н. с. и соответствующих структурных превращений реализуется в кристаллич. полимерах.



Некоторые формы надмолекулярной структуры полимеров: глобулярная (а), фибриллярная (б) и дендритная (в) формы в аморфном полимере (сополимер диэтилового эфира винилфосфинной кислоты с акриловой кислотой); фибриллярный сферолит полиамида (д); пластинчатый сферолит изотактического полистирола (е); отдельный сферолит (з) и сферолитная лента (ж) изотактического полистирола (в поляризованном свете); сферолиты и кристаллы изотактического полибутилена (г); монокристалл полиэтилена (и); глобулярный монокристалл вируса некроза табака (к); различные формы надмолекулярной структуры изотактического кристаллического полипропилена (л, м, н) и соответствующие им диаграммы растяжения (о).

Н. с., возникающая при кристаллизации аморфных полимеров глобулярного строения, изучена мало. Известно, что в пределах самой глобулы степени упорядоченности звеньев макромолекул могут быть настолько различны, что можно говорить об аморфных и кристаллизованных глобулах. При этом, если глобулы одинаковы, как, напр., у ряда природных полимеров, то они сами могут располагаться взаимно упорядоченно в узлах кристаллич. решетки. При этом образуются макроскопич. размера ограненные кристаллы, периоды идентичности к-рых очень велики соответственно размерам глобул.

Н. с., возникающая при кристаллизации аморфных полимеров пачечного строения, изучена значительно лучше. Известны две формы кристаллизации пачек, а именно с образованием кристаллич. микрофибрилл с выпрямленными макромолекулами и с образованием т. наз. лент в результате многократного перегибания и складывания макромолекул самих на себя. Кристаллич. образования обоих типов агрегируются в более крупные, имеющие весьма разнообразное строение и способные к дальнейшей агрегации (см. *Кристаллизация*). Наиболее часто образуются сферолиты, но могут возникать и др. формы, в частности монокристаллы, сложные нерегулярные формы, состоящие из надмолекулярных образований, не досторших до правильных сферолитов или монокристаллов. Сферолиты также способны агрегироваться, образуя сферолитные ленты и пластины.

В реальном кристаллич. полимере могут сосуществовать все возможные в заданных условиях формы надмолекулярных образований, а также аморфные области с характерными для них формами надмолекулярной структуры.

Способность различных элементов Н. с. к структурным превращениям (самопроизвольным или вынужденным внешними воздействиями) обуславливает нестабильность механических и др. физич. свойств полимеров. Это проявляется, напр., в образовании шейки и в возникновении ряда сложных релаксационных процессов в механически напряженном теле, в постепенном росте хрупкости кристаллического полимерного тела вследствие укрупнения и др. изменений элементов его Н. с.

Ограничение применимости к полимерам ряда физических понятий. Многообразие форм и размеров элементов Н. с. требует весьма критич. отношения к ряду традиционных физич. понятий при их применении к полимерам. Здесь прежде всего следует рассмотреть понятия «поверхность раздела», «термодинамич. фаза», «степень кристалличности».

Представление о поверхности раздела требует, чтобы размеры образующих эту поверхность частиц были столь малы, чтобы ими можно было пренебречь по сравнению с размерами самой поверхности. Это выполняется для частиц, состоящих из многих малых молекул, напр. для частиц лиофильных коллоидов. Однако в случае пачки макромолекул, содержащей в поперечном сечении лишь десятки или немногие сотни макромолекул и к тому же имеющей флюктуационную природу, представление о поверхности раздела становится крайне неопределенным.

В случае кристаллизации пачек, остающихся в окружении какого-то числа макромолекул, характеризующихся упорядоченностью, свойственной аморфному состоянию полимерного тела, представление о поверхности раздела физически значительно более определено, что позволяет рассматривать *фазовые состояния* полимеров и их *фазовые превращения* (напр., кристаллизацию, плавление, рекристаллизацию), но требует осторожного использования привычных понятий, особенно термодинамических. Это же следует и из сложного строения кристаллич. фазы, в к-рой для наиболее мел-

ких структурных элементов, образуемых сегментами макромолекул, понятие «фаза» применяется просто, поскольку эти элементы имеют те же размеры, что и обычные малые молекулы, но по мере роста размеров структурных образований, составляющих кристаллич. полимер, положение усложняется вследствие потери гомогенности, замедления процессов установления равновесий и возрастания значения поверхностных явлений. Именно этот переход от явлений молекулярных и равновесных к коллоидным и неравновесным и далее к макроскопическим заставляет переосмысливать многие понятия, казалось бы твердо установленные для молекулярных систем.

Понятие «степень кристалличности», основанное на схематичном представлении о сосуществовании в одном теле двух фаз (аморфной и кристаллической), становится физически неопределенным при рассмотрении Н. с. реального полимерного тела. Такое тело всегда весьма дефектно вследствие наличия пограничных областей между различными его структурными элементами, нарушений кристаллич. порядка в самих кристаллич. элементах структуры, напр. в области складок, сохраненных части незакристаллизовавшегося вещества и т. п. Однако многие из относительно малоупорядоченных (аморфных) областей являются неотъемлемой частью безусловно кристаллич. элементов Н. с. и не могут считаться аморфной фазой. Наряду с этим в том же кристаллич. полимерном теле возможно присутствие аморфных элементов Н. с. (напр., аморфных глобул), допускающих отделение от кристаллич. элементов и поэтому представляющих собой аморфную фазу. При любом способе оценки степени кристалличности различия всех этих форм малоупорядоченных (аморфных) и хорошо упорядоченных (кристаллических) областей не учитываются. Это существенно снижает ценность такой оценки и приводит к необходимости характеризовать систему, состоящую из многих сосуществующих форм упорядочения макромолекул, не одним, а многими параметрами.

Образование и преобразование надмолекулярной структуры при синтезе, переработке и эксплуатации. Формы Н. с., с одной стороны, определяют комплекс физич. свойств полимерного тела, а с другой — сами зависят от химич. строения макромолекул. Для образования всего богатства форм Н. с. в кристаллическом состоянии тела необходима возможность самого процесса кристаллизации. Для этого требуется достаточно регулярное строение макромолекул и высокая их гибкость, обеспечивающая заметную скорость процессов упорядочения. Нарушение этих условий приводит к образованию аморфных тел с присущими им формами Н. с. Очень жесткие макромолекулы продолговатой формы вследствие действия межмолекулярных сил образуют стеклообразные полимерные тела, обнаруживающие во многих случаях весьма высокую упорядоченность макромолекул, сравнимую с порядком в кристаллич. телах. Для таких стеклообразных тел характерны фибриллярные формы Н. с. и соответствующие им комплексы свойств. Очень жесткие макромолекулы скрученной формы, изменить к-рую они без химич. воздействий не могут, образуют стеклообразные тела с глобулярной Н. с., отличающиеся от фибриллярных тел того же химич. строения повышенной хрупкостью.

Макромолекулы полимеров в высокоэластич. состоянии обязательно обладают достаточной гибкостью и заметной подвижностью. Поэтому элементы Н. с. эластомеров менее стабильны и слабее выражены, чем в стеклообразных, а тем более в кристаллич. полимерных телах. Это затрудняет их наблюдение и исследование. Еще менее стабильны и более подвижны элементы Н. с. расплавов и р-ров полимеров. Их существование доказано, но детально они пока не изучены.

Н. с., возникающая уже в условиях синтеза макромолекул, может претерпевать самопроизвольные или вынужденные глубокие изменения при переработке полимера в материалы и изделия, а также в условиях длительного хранения и эксплуатации. Глубина и скорость таких изменений существенно зависят не только от типа и интенсивности внешних воздействий, но и от физического состояния полимера.

В случае высокой гибкости макромолекул Н. с., созданная при образовании твердого полимерного тела (в процессе синтеза, затвердевания расплава, при удалении растворителя из р-ра), м. б. в дальнейшем изменена на всех ее уровнях. Это достигается механич. воздействиями, нагреванием, плавлением (или растворением) с последующим образованием твердого тела в определенном режиме охлаждения (или удаления растворителя). В зависимости от характера межмолекулярного взаимодействия и от интенсивности воздействия изменяются и различные уровни надмолекулярной организации полимерного тела. В одних случаях преобразование Н. с. происходит при разрушении крупных ее элементов, но с сохранением наиболее мелких и менее сложных. В других происходит полная перестройка всех уровней Н. с. полимерного тела.

В случае очень жестких макромолекул, не способных без химич. превращений изменять свою форму, весьма существенное влияние на Н. с. оказывают условия синтеза. В зависимости от этих условий могут образоваться, напр., преимущественно скрученные или, наоборот, выпрямленные макромолекулы. Заданные при синтезе формы жестких макромолекул остаются в дальнейшем неизменными, и это определяет возможные формы Н. с. Естественно, что из скрученных жестких макромолекул возникают глобулярные формы Н. с., а из вытянутых — фибриллярные.

Поскольку при переработке происходит изменение Н. с. и свойств полимера, то получаемые из одного и того же полимера материалы и изделия могут значительно различаться по физич. характеристикам, если применяются разные приемы переработки. Кроме того, может различаться и стабильность физич. структуры и свойств таких материалов или изделий. Поэтому изучение закономерностей физич. структурообразования в полимерных телах и возможностей управления им является одной из важнейших проблем структурной и технической физики полимеров (см. *Модификация структурная*).

Методы исследований надмолекулярной структуры. Важнейшими прямыми методами изучения Н. с. полимерных тел являются электронная и световая микроскопия, электронная, рентгеновская и световая дифрактометрия. Существенные сравнительные данные получают из механич. и др. физических исследований полимерных тел с различной Н. с. Наиболее плодотворным оказалось комплексное использование всех этих методов, позволяющее устанавливать связи характеристик Н. с. (типа, размеров и числа элементов Н. с.) с физич. свойствами полимерных тел. Быстрое развитие исследований Н. с. полимеров уже принесло много принципиально важных научных и прикладных результатов.

Лит.: Каргин В. А., Китайгородский А. И., Слонимский Г. Л., Колл. журн., 19, № 2, 131 (1957); Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, 2 изд., М., 1967, с. 24, 147; Джейл Ф. Х., Полимерные монокристаллы, пер. с англ., [Л.], 1968. Г. Л. Слонимский.

НАИРИТ — см. *Хлоропреновые каучуки*.

НАЙЛОН — см. *Полиамидные волокна*.

НАПОЛНЕНИЕ полимеров (filling, Füllung, chargement) — сочетание полимеров с твердыми, жидкими или газообразными веществами, к-рые относительно равномерно распределяются в объеме образующейся композиции и имеют четко выраженную границу

раздела с непрерывной полимерной фазой (матрицей). Н. — один из основных способов создания *пластмасс, резин, лакокрасочных материалов, клеев синтетических* и др. полимерных материалов с заданными технологич. и эксплуатационными свойствами. Особенно важное значение Н. имеет при получении резин на основе большинства синтетич. каучуков, характеризующихся низким межмолекулярным взаимодействием, а также композиций из термореактивных смол (феноло-, мочевино-, меламино-формальдегидных, полиэфирных, эпоксидных и др.), *отверждение* к-рых сопровождается значительной усадкой и приводит к образованию *трещинных полимеров* с большой частотой сетки. Наряду с этими материалами широко используют также наполненные термопласты конструкционного назначения — полиамиды, полиэтилен, полипропилен, поликарбонаты, политетрафторэтилен и др.

В подавляющем большинстве случаев для получения наполненных полимерных материалов применяют твердые наполнители: тонкодисперсные с частицами зернистой (сажа, двуокись кремния, древесная мука, мел, каолин и др.) или пластинчатой (талк, слюда, графит и др.) формы, а также разнообразные волокнистые материалы. Последние применяют в виде элементарных волокон, нитей, прядей, жгутов, тканей, холстов, матов, бумаги, шпона, прутков, сеток. В особую группу среди твердых наполнителей выделяют т. наз. эластификаторы, к-рыми служат полимеры с низким модулем упругости (гл. обр. эластомеры), используемые в сочетании с такими жесткими полимерами, как полистирол и большинство реактопластов. Подробно о твердых наполнителях см. *Наполнители пластмасс, Наполнители резин, Наполнители лакокрасочных материалов*.

Тип и природа наполнителя находят отражение в классификации полимерных материалов. Так, различают, напр., *асбопластики, графитопласты, древесные пластики, стеклопластики, газонаполненные пластмассы* и др. Полимерные материалы с волокнистыми наполнителями наз. обычно армированными (см. *Армированные пластики*).

Способы наполнения определяются физич. состоянием полимера и типом наполнителя. Основной способ Н. при использовании твердых тонкодисперсных наполнителей или рубленого волокна — смешение наполнителя: 1) с высокомолекулярным полимером, находящимся в высокоэластич. (каучуки) или вязкотекучем (термопласты) состоянии; 2) с расплавом или р-ром термореактивного связующего с последующим отверждением (или сушкой с отверждением) наполненной системы; 3) с мономером, форполимером (или с их р-рами) с последующей полимеризацией или поликонденсацией; этот способ особенно широко используют при получении клеевых и лакокрасочных композиций. Основное оборудование для смешения наполнителя со связующим — *смесители* различной конструкции, а также *валцы*.

Непрерывные волокна, нити, жгуты, ткани и др. волокнистые заготовки пропитывают расплавами или р-рами полимера, форполимера или термореактивной смолы (см. *Пропитка наполнителей*). Если наполнитель пропитывают форполимером или олигомером или смешивают с ними, то последующая полимеризация или поликонденсация может сопровождаться образованием химич. связей между связующим и реакционноспособными группами на поверхности наполнителя и, следовательно, повышением *адгезии* между полимером и наполнителем. Этот эффект м. б. достигнут и модификацией поверхности наполнителя, напр. заменой одних функциональных групп другими, имеющими большее сродство к полимеру, хемосорбцией поверхностью наполнителей аппретов (см., напр., *Стекланные волокна*) или *поверхностно-активных веществ*.

Эластификаторы обычно распределяют в матрице жесткого полимера механич. перетиранием. Более благоприятна полимеризация мономера будущей матрицы на поверхности частиц эластомера, используемого в виде латекса, или сплавление эластификатора с олигомером и отверждение последнего. В этих случаях на границе раздела частиц эластификатора со связующим образуются блок- или привитые сополимеры, включающие блоки обоих полимеров, что обеспечивает совместную работу эластификатора и связующего при внешних воздействиях.

Газонаполненные материалы получают вспениванием составов с помощью специальных агентов (*порообразователей*) или механич. вспениванием (напр., при получении пенорезины из латекса). Пенистая структура полимерного материала фиксируется охлаждением композиции ниже темп-ры стеклования полимера, отверждением или *вулканизацией* — см. *Пенопласты, Губчатые резины*.

Пример материала с жидким наполнителем — заливные составы с малой плотностью, получаемые механич. эмульгированием воды в полиэфирной смоле. Отверждение таких составов превращает дисперсионную среду в жесткую матрицу без разрушения первоначальной структуры эмульсии.

Свойства наполненного полимерного материала определяются свойствами полимерной матрицы и наполнителя, характером распределения последнего, природой взаимодействия на границе раздела полимер — наполнитель. Материалы с жидкими и газообразными наполнителями, как правило, изотропны; с твердыми наполнителями — изотропны или анизотропны в зависимости от вида наполнителя и характера его распределения. Свойства наполненного полимерного материала существенно зависят также от дисперсности и формы частиц наполнителя, степени и условий N , фазового или физич. состояния полимера, природы его звеньев, частоты пространственной сетки. Деление наполнителей на активные (упрочняющие, усиливающие) и неактивные (инертные) в известной мере условно, поскольку, улучшая какую-либо характеристику системы, наполнитель может ухудшать др. ее свойства. Напр., большинство саж повышает одновременно прочность и модуль (жесткость) резин, однако увеличение жесткости во многих случаях нежелательно. Кроме того, активность наполнителя проявляется только при его определенном содержании в системе.

При N полимеров твердыми наполнителями в результате стерич. ограничений, обусловленных присутствием твердой поверхности, а также взаимодействия полимера с этой поверхностью существенно уменьшается молекулярная подвижность макромолекул в граничном слое. Это, в свою очередь, приводит к изменению структуры и свойств граничного слоя, что проявляется в повышении темп-ры стеклования и текучести полимера (рис. 1), изменении релаксационных свойств системы и др. Ограничение молекулярной подвижности при N обуславливает возрастание средних времен релаксации; они тем больше, чем выше степень N и дисперсность наполнителя, меньше гибкость макромолекул (в случае линейных полимеров) или больше плотность трехмерной сетки. При этом возрастающая жесткость макромолекул в адсорбционных слоях может привести к кажущемуся уменьшению средних времен релаксации, поскольку большие времена релаксации не смогут реализоваться. Выше темп-ры стеклования полимера возникают дополнительные релаксационные процессы, вызванные отрывом макромолекул от частиц наполнителя и перегруженной частиц.

Уменьшение числа возможных конформаций макромолекулы в граничном слое приводит к изменению плотности упаковки аморфных полимеров и к изменению

условий кристаллизации. С увеличением степени N эластомеров плотность и жесткость матрицы возрастают, температурный коэфф. расширения, коэфф. диффузии и проницаемости обычно уменьшаются. При N жесткоцепных пластиков плотность полимера в граничном слое уменьшается, модуль упругости, температурный коэфф. расширения, сорбция, коэфф. диффузии и проницае-

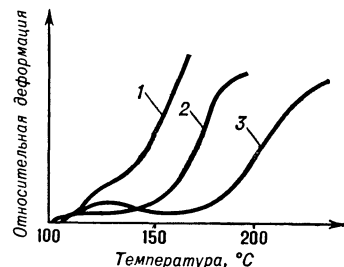


Рис. 1. Термомеханические кривые полистирола: 1 — ненаполненный полимер; 2 — 5% стекловолокна; 3 — 20% стекловолокна.

мости матрицы возрастают. Сочетание наполнителя с кристаллич. полимерами сопровождается изменением типа и размеров кристаллитов. При очень малых концентрациях наполнителя м. б. искусственным зародышем структурообразования (см. *Структурообразователи*). С возрастанием N степень кристалличности полимера уменьшается. Темп-ра плавления полимера при N существенно не изменяется. Из-за разницы температурных коэфф. расширения жесткоцепного полимера и наполнителя в материале могут возникать значительные напряжения, приводящие к разрушению связующего в граничном слое.

Отверждение (вулканизация), протекающее в матрице на поверхности частиц наполнителя, может существенно отличаться от того же процесса в объеме полимера. Это различие обусловлено тем, что на поверхности наполнителя изменяются соотношения скоростей элементарных реакций, происходит избирательной адсорбции компонентов полимерной фазы, участвующих в отверждении, а с другой стороны, в эту реакцию вступают функциональные группы на поверхности наполнителя и др. Изменение свойств полимера в граничном слое (увеличение структурной и физич. микронеоднородности и даже химич. неоднородности) м. б. столь существенным, что вклад наполнителя в свойства композиции окажется нивелированным. Поэтому наполненный полимер целесообразно рассматривать как трехкомпонентную систему, состоящую из наполнителя, граничного слоя с измененными свойствами и полимера, свойства к-рого аналогичны свойствам ненаполненного. Однако определить объемную долю граничного слоя в наполненном полимере практически невозможно, поскольку понятие «толщина граничного слоя» условно, и ее эффективное значение для того или иного свойства системы может изменяться в широких пределах.

Существенное изменение свойств наполненных полимеров, особенно реологических и физико-механических, обусловлено не только влиянием наполнителя на структуру и свойства граничного слоя полимера, но и взаимодействием частиц наполнителя между собой. Повышение степени N и степени асимметрии частиц наполнителя приводит к их агрегированию вплоть до образования непрерывной сетки, созданной в результате непосредственного контакта частиц наполнителя или слияния адсорбционных слоев полимера, окружающих контактирующие частицы. В результате резко возрастает жесткость материала вплоть до потери текучести.

Обоснованная физич. теория, позволяющая математически описать изменение свойств материала с изменением степени N , пока не разработана; имеются лишь ограниченно применимые соотношения, к-рые с учетом особенностей конкретной пары полимер — наполнитель м. б. использованы для прогнозирования направленного изменения свойств системы с изменением типа

и соотношения компонентов. Так, допустив, что между связующим и наполнителем отсутствует специфич. взаимодействие, частицы наполнителя не деформируются под нагрузкой, имеют сферич. форму, не взаимодействуют друг с другом и полностью смачиваются связующим, вязкость η наполненных композиций можно описать ур-нием:

$$\eta = \tau_{св}(1 + 2,5C + 14,1C^2)$$

где $\tau_{св}$ — вязкость связующего, $n \cdot \text{сек}/\text{м}^2$, или па ; C — объемная доля наполнителя.

При тех же допущениях приведенное ур-ние м. б. использовано для расчета зависимости модуля высокоэластичности системы от модуля высокоэластичности ненаполненного полимера и объемной доли наполнителя. В реальных композициях модуль высокоэластичности всегда выше, поскольку часть связующего находится в адсорбционном слое и, кроме того, под внешним воздействием деформируются элементы структур, образованные частицами наполнителя.

Модуль упругости E композиции с порошкообразным наполнителем лежит между верхним и нижним пределами, соответственно $E = (1-C)E_{св} + CE_n$ и $E = E_{св} \cdot E_n / (1-C)E_n + CE_{св}$, где $E_{св}$ и E_n — модули упругости связующего и наполнителя. Верхние предельные значения модуля соответствуют случаю одинаковой деформации обоих компонентов при наличии адгезии между ними по всей поверхности контакта, нижние отвечают случаю одинаковых напряжений в компонентах при отсутствии адгезионного взаимодействия между ними.

Температурные коэфф. расширения полимеров, наполненных частицами, форма к-рых близка к сферической, изменяются в зависимости от концентрации наполнителя согласно ур-нию:

$$\beta = \beta_n C \Theta + \beta_{св}(1 - C \Theta)$$

где β , $\beta_{св}$, β_n — соответственно коэфф. объемного расширения композиции, связующего и наполнителя, $^{\circ}\text{C}^{-1}$; Θ — поправочный коэфф.

Для композиций, в к-рых связующее находится в стеклообразном состоянии и модуль упругости наполнителя выше, чем модуль упругости связующего, соблюдается соотношение $1 \leq \Theta \leq 3$. В наполненных композициях со связующим, находящимся в высокоэластич. состоянии, значение Θ приближается к единице.

Для прогнозирования диэлектрич. проницаемости композиций, наполненных не взаимодействующими друг с другом сферич. частицами одинакового размера, можно использовать ур-ние Максвелла:

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_{св}} - 1 = 3C \left(\frac{\epsilon_n + 2\epsilon_{св}}{\epsilon_n - \epsilon_{св}} - C \right)^{-1}$$

где $\epsilon_{св}$ и ϵ_n — соответственно диэлектрич. проницаемость связующего и наполнителя.

На основании формального подобия законов переноса вещества, энергии или заряда в результате градиента концентраций, темп-р или электр. потенциала приведенное соотношение можно использовать для расчета коэфф. теплопроводности и газопроницаемости в зависимости от значения этих констант для полимера и наполнителя и объемной доли последнего. Для коэфф. газопроницаемости ур-ние справедливо лишь в том случае, когда сорбция газа подчиняется закону Генри, т. е. прямо пропорциональна давлению газа в окружающей среде.

Диэлектрич. проницаемость и теплопроводность реальных композиций с твердыми наполнителями, как правило, ниже рассчитанной из-за наличия воздушных включений, обусловленных неполным смачиванием поверхности наполнителя связующим. Если теплопроводность наполнителя намного выше, чем у связую-

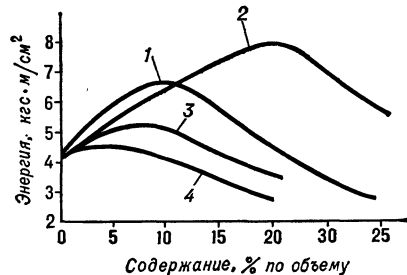
щего, то при агрегировании частиц наполнителя образуются тепловые мостики и теплопроводность композиции резко возрастает. Неполное смачивание наполнителя связующим и механич. дефекты в граничном слое повышают газопроницаемость композиции.

Упрочнение материала в результате Н. наблюдается в тех случаях, когда наполнитель прочнее полимера, а условия Н. обеспечивают совместную работу обоих компонентов под действием механич. напряжений. Последнее условие выполняется при достижении прочного контакта между полимерной матрицей и частицами наполнителя по всей поверхности раздела.

С термодинамич. точки зрения для упрочнения необходимо, чтобы энергия адгезии полимер — наполнитель была больше энергии когезии полимера. Этот вывод сделан на том основании, что при условии адгезионного нарушения контакта разделение фаз сопровождается исчезновением поверхности раздела между полимером и наполнителем с образованием равных по площади поверхностей обеих фаз. Свободная энергия адгезии между двумя фазами выражается ур-нием:

$$\gamma_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{1,2}$$

где γ_1 и γ_2 — свободная поверхностная энергия соответственно полимера и наполнителя, $\gamma_{1,2}$ — свободная межфазная энергия. Если принять (по аналогии с жидкостью), что свободная энергия когезии полимера $\gamma_k = 2\gamma_1$, то $\gamma_a - \gamma_k = \gamma_2 - \gamma_1 - \gamma_{1,2}$, т. е. условие упрочнения сводится к $(\gamma_{1,2} + \gamma_1 - \gamma_2) < 0$. Поскольку



поверхностная энергия большинства наполнителей выше, чем у полимеров, то Н. должно, как правило, приводить к упрочнению полимера. Согласно П. А. Ребиндеру, упрочнение является следствием перевода полимера в адсорбционный слой с большой поверхностью раздела. Необходимая для этого работа преодоления сил поверхностного натяжения полимера вносит дополнительный вклад в суммарную работу разрушения материала. На рис. 2 показано, что упрочняющее действие наполнителя зависит от его природы и степени Н.

Существуют некие специфич. особенности в механизме упрочнения эластомеров и жесткоцепных линейных и сетчатых полимеров. В частности, существенное упрочнение эластомеров достигается при использовании высокодисперсных наполнителей, преимущественно сажи, прочные первичные агрегаты к-рой создают в среде эластомера цепочечные структуры (см. также *Наполнители резины*). Действие этих структур объясняется гл. обр. тем, что их элементы являются той матрицей, на к-рой ориентирована макромолекула. Чем больше развита цепочечная структура, тем в большей степени проявляется ее ориентирующее и упрочняющее действие. Образованная в ходе смешения хаотич. связи каучук — наполнитель при деформации под напряжением разрываются и вновь восстанавливаются в новых положениях, закрепляя на поверхности наполнителя макромолекулы каучука, частично ориентированные в направлении действия напряжений. В результате происходит выравнивание местных перенапряжений. Чем выше прочность связи каучук — на-

полнитель, тем значительнее эффект упрочнения. Однако эта зависимость наблюдается лишь до определенных значений адгезии между каучуком и поверхностью наполнителя, не превышающих тот предел, при котором разрушение материала происходит преимущественно на границе раздела. В этом случае одновременно образуются многочисленные очаги разрушения, что сопровождается повышенным рассеянием энергии при деформации. Разрушение происходит скачкообразно от одной поверхности раздела каучук — наполнитель к другой по зигзагообразной линии. Т. о., повышение прочности резин при Н. обусловлено прежде всего выравниванием напряжений в ходе деформации и удлинением пути разрушения, а следовательно, и увеличением работы разрушения. Дополнительный вклад в упрочнение вносит повышенный механич. гистерезис наполненных резин, обусловленный энергией, к-рая выделяется при разрыве физич. связей между наполнителем и каучуком, уменьшением подвижности макромолекул у поверхности наполнителя, а также разрушением агломератов частиц и цепочечных структур последнего. Вследствие более высокого механич. гистерезиса степень релаксации напряжения наполненных резин в области больших деформаций перед вершиной разрастающейся трещины всегда больше, чем в ненаполненных.

Влияние дискретного наполнителя на прочность жесткоцепных полимеров м. б. объяснено с точки зрения статистич. теории распределения внутренних дефектов в твердом теле. Упрочняющее действие наполнителя связано с изменением условий перенапряжения на краях трещин, с релаксацией напряжений и перераспределением их на большее число центров прорастания микротрещин. Это должно увеличить среднее напряжение, ведущее к разрушению тела. Микротрещина, развиваясь в наполненном полимере, может «упереться» в наполнитель и, следовательно, ее дальнейшее развитие будет требовать повышения напряжения. Чем больше концентрация наполнителя в полимере, тем больше создается препятствий для развития трещин; благодаря этому тормозится процесс разрушения. Кроме того, в тонких слоях полимера, согласно статистич. теории прочности, число дефектов, приводящих к разрушению, должно быть меньше; в определенных пределах увеличение прочности пропорционально уменьшению толщины слоя полимера.

В случае систем, содержащих большое количество дисперсных наполнителей, их частицы образуют, как и в наполненных резинах, непрерывную коагуляционную структуру, пронизывающую весь объем. Т. обр., наполненная система состоит из первичной структуры, к-рую образуют частицы наполнителя, и вторичной, создаваемой макромолекулами, ориентированными на поверхности этих частиц и образующими поверхностный слой с измененными свойствами. Это приводит к повышению прочности и одновременному увеличению жесткости композиции в тем большей степени, чем выше дисперсность и асимметрия частиц наполнителя. Предельно возможное Н. определяется из условий сохранения формуемости материала и минимальной толщины граничного слоя. Оно может быть повышено при увеличении размеров частиц наполнителя или изменения распределения частиц по размерам. На этом основано, в частности, получение таких высоконаполненных материалов как *графитопласти*, аман (см. *Антифрикционные полимерные материалы*), *полимербетон*.

В случае наполнения (армирования) волокнами, применяемыми в виде ровницы, матов, тканей и др., в механизме упрочнения все большую роль начинают играть макроструктура наполнителя и его прочностные свойства. Роль полимерного связующего в таких

материалах сводится к обеспечению равномерности нагружения и одновременной работы всех волокон в материале. Связующее склеивает волокна и защищает их от воздействия внешней среды. Первостепенное значение приобретает прочность адгезионного взаимодействия между полимером и наполнителем. В процессе деформации волокно удлиняется и одновременно уменьшается в диаметре. При этом оно должно или оторваться по всей поверхности от окружающей его пленки связующего, или растянуть эту пленку. В плоскости, перпендикулярной приложенной силе, создается растягивающее напряжение, препятствующее удлинению волокна. Значение напряжения определяется адгезией полимера к поверхности наполнителя и свойствами граничной пленки полимера. Следовательно, для разрушения материала необходимо преодолеть не только суммарную прочность волокон, но и силы, препятствующие уменьшению их диаметра. Эти силы тем больше, чем выше упругие свойства полимера.

Хотя высокая адгезия между жесткоцепным полимером и наполнителем — одно из условий получения упрочненного материала, повышение адгезионного взаимодействия допустимо лишь в определенных пределах, поскольку оно сопровождается увеличением жесткости системы. Это приводит к возрастанию и «замораживанию» в материале остаточных напряжений (термич. и усадочных), понижающих его физико-механические свойства.

Лит.: Липатов Ю. С., Физико-химия наполненных полимеров, Киев, 1967; Липатов Ю. С., Сергеева Л. М., Адсорбция полимеров, Киев, 1972; Современные композиционные материалы, под ред. Л. Браутмана и Р. Крока, пер. с англ., М., 1970; Усиление эластомеров, под ред. Г. Крауса, пер. с англ., М., 1968; Попов В. А., Производство и переработка пластмасс, синтетич. смол и стеклянных волокон, № 10, ЦНИИТЭХИМ, М., 1968; Андреевская Г. Д., Высокопрочные ориентированные стеклопластики, М., 1966; Лукомская А. И., Колл. ж. 23, в. 4, 428 (1961); Муллин Л., Кауч. и рез., № 10, 20 (1970); Цетлин Б. Л. и др., ДАН, 114, № 1, 146 (1957). Ю. С. Липатов.

НАПОЛНЕННЫЕ КАУЧУКИ (filled rubbers, geüllte Kautschuke, caoutchoucs chargés). В данной статье рассматриваются смеси каучуков с нефтяными минеральными маслами (маслонаполненные каучуки), сажей (саженаяполненные каучуки), с теми и др. одновременно (сажемаслонаполненные каучуки), а также менее распространенные смеси каучуков с синтетич. пластиками или лигнином.

Н. к. изготавливают гл. обр. на основе наиболее массовых синтетич. каучуков общего назначения — бутадиен-стирольных, синтезируемых эмульсионной полимеризацией при низких темп-рах, и стереорегулярных бутадиеновых. Кроме того, производят наполненные изопреновые, этилен-пропиленовые, бутадиен-стирольные (получаемые полимеризацией в р-ре) каучуки, бутадиеновые каучуки эмульсионной полимеризации, бутилкаучук и др. При получении Н. к. указанные выше ингредиенты смешивают с каучуками, как правило, в технологич. процессе производства последних.

Маслонаполненные каучуки

Введение масел в каучуки приводит к повышению их пластичности (понижению вязкости по Муни), что обуславливает улучшение технологич. свойств каучуков при переработке (см. *Пласто-ластические свойства*). Благодаря этому для изготовления маслонаполненных каучуков м. б. использованы полимеры с высокой мол. массой, что позволяет, несмотря на введение масла, получать резины с достаточно хорошими технич. свойствами. Применение маслонаполненных каучуков дает также значительный экономич. эффект, поскольку часть полимера заменяется в них более дешевым маслом. Ассортимент этих Н. к. (табл. 1—4) отличается большим разнообразием (далее в таблицах и в тексте

Таблица 1. Ассортимент наиболее распространенных маслonaполненных бутадиен-стирольных каучуков эмульсионной полимеризации, выпускаемых в СССР и др. социалистических странах

Марка каучука*	Страна	Тип масла	Количество масла, мас. ч.	Жесткость каучука, n (сг)	Вязкость каучука по Муни при 100 °C
СКС-30АРКМ-15 или СКМС-30АРКМ-15	СССР	Высокоароматическое	20	4,5-7,5 (4,50-7,50)	32-58
СКС-30АРКМ-27 или СКМС-30АРКМ-27	»	То же	37,5	5,0-7,5 (5,00-7,50)	35-58
Буна S 040	ГДР	Смесь высокоароматического и парафинового	40**	7,5 (7,50)	50
KERS-3014	ПНР	Высокоароматическое	22**	5,0-8,0 (5,00-8,00)	—
Каром 1712	СРР	То же	37,5**	—	45-65

* О принципах обозначения марок отечественных каучуков см. *Бутадиен-стирольные каучуки*. ** В % по массе (в расчете на смесь каучука и масла).

Таблица 2. Ассортимент наиболее распространенных маслonaполненных бутадиен-стирольных каучуков эмульсионной полимеризации, выпускаемых в капиталистических странах

Тип каучука*	Страна	Тип масла	Количество масла, мас. ч.	Вязкость каучука по Муни при 100 °C
1708	США, Италия	Нафтенное	37,5	60
1712	США, Канада, Австрия, Италия, Нидерланды, ФРГ	Высокоароматическое	37,5	55
1713	США, Италия, Нидерланды, ФРГ, Индия	Нафтенное	50	52
1714	США, Италия, Нидерланды, ФРГ	Высокоароматическое	50	52
1778	США, Канада, ФРГ, Япония, Австралия	Нафтенное	37,5	55

* О принципах подразделения каучуков на типы см. *Бутадиен-стирольные каучуки*.

Таблица 3. Основной ассортимент зарубежных маслonaполненных стереорегулярных бутадиеновых каучуков

Марка каучука	Страна	Тип масла	Количество масла, мас. ч.	Вязкость каучука по Муни при 100 °C
Америпол СВ-441	США	Высокоароматическое	37,5	35
Америпол СВ-442	»	Нафтенное	50	30
Полисар Тактин-1250	Канада	Высокоароматическое	50	35
Полисар Тактин-1251	»	Нафтенное	50	30
Полисар Тактин-1252	»	Высокоароматическое	37,5	35
Карифлекс BR-1251	Франция	Нафтенное	50	25-35
Нипол BR-1441	Япония	Высокоароматическое	37,5	35
Нипол BR-1442	»	Нафтенное	50	30

количество ингредиентов указано в расчете на 100 мас. ч. каучука).

В производстве Н. к. применяют минеральные масла трех типов: 1) парафиновые, в состав к-рых входят гл. обр. парафиновые углеводороды; 2) нафтенные, содержащие в основном циклопарафины; 3) ароматические, состоящие преимущественно из конденсированных ароматич. соединений. К высокоароматич. обычно относят масла, содержащие не менее 80% ароматич. углеводородов. Выбор типа масла определяется его совместимостью с полимером, влиянием на технологию, свойства смесей и технич. показатели резин, а также стоимостью и доступностью. К важным характеристикам масел относятся также темп-ры их вспышки и застывания,

определяющие безопасность и удобство применения масел при получении Н. к. Лучшей совместимостью с бутадиен-стирольными каучуками обладают ароматич. масла; с бутадиеновыми и этилен-пропиленовыми — парафиновые и нафтенные масла. На совместимость с каучуком влияет также структура углеводородов (напр., число колец в молекуле, длина боковых цепей), входящих в состав масла. Так, с бутадиен-стирольным каучуком лучше всего совмещаются т. наз. «легкие» (коэфф. рефракции $n_{D}^{20} = 1,49 - 1,53$) и «средние» ($n_{D}^{20} = 1,54 - 1,59$)

ароматич. углеводороды, содержащие 2-4 кольца в молекуле.

Получение. При изготовлении маслonaполненных эмульсионных каучуков масло вводят в латекс (после добавления регулятора мол. массы и отгонки непрореагировавших мономеров) в виде водной эмульсии. По-

Таблица 4. Основной ассортимент зарубежных маслonaполненных бутадиен-стирольных (получаемых полимеризацией в растворе), изопреновых и этилен-пропиленовых каучуков

Марка каучука	Страна	Тип масла	Количество масла, мас. ч.
Бутадиен-стирольные каучуки			
Солпрен 375	США	Нафтенное	37,5
Солпрен 376	»	Нафтенное	50
Солпрен 377	»	Высокоароматическое	37,5
Стереон 750	»	»	37,5
AR-1710*	Япония	»	37,5
AR-1730*	»	»	37,5

Изопреновые каучуки

IR-500	Нидерланды	Нафтенное	25
AR-2710**	Япония	Высокоароматическое	37,5
AR-2740**	»	»	37,5

Этилен-пропиленовые каучуки

Дюрал ТЕР/545	Италия	Нафтенное	100
Келтан 520×50	Нидерланды	Нафтенное	50
ОР-375	ФРГ	»	37,5
ОР-500	»	»	50

* Сополимеры с различным содержанием стирола. ** Смеси маслonaполненных изопреновых и бутадиеновых каучуков в различных соотношениях.

следнюю приготавливают в специальных аппаратах с мешалками в присутствии эмульгаторов (напр., стеарата триэтанолamina). Каучуки, синтезируемые в р-ре (напр., стереорегулярные бутадиеновые), можно смешивать с маслами непосредственно после полимеризации.

Свойства. При введении в бутадиен-стирольный каучук ароматич. масел получают резиновые смеси с лучшей клейкостью и вулканизаты с более высокой прочностью при растяжении, но с меньшей эластичностью по отскоку и морозостойкостью, чем при использовании парафиновых и нафтенных масел. При переходе от масел, содержащих «легкие» ароматич. углеводороды, к маслам с «тяжелыми» ($n_{D}^{20} > 1,59$) ароматич. углеводородами повышаются прочность при растяжении, сопротивлению раздиру, относительное удлинение, износостойкость вулканизатов, ухудшаются их эластичность по отскоку и морозостойкость. Т. обр., вулканизаты с оптимальными свойствами м. б. получены при напол-

нении каучуков маслами, содержащими смеси различных углеводов в соотношении, к-рое должно определяться областью применения изделий. С увеличением содержания масла в Н. к. механич. свойства вулканизатов несколько ухудшаются (табл. 5).

Таблица 5. Влияние количества высокоароматического масла на свойства вулканизатов бутадиен-стирольного каучука

Показатели	Маслонаполненный каучук		Ненаполненный каучук***
	20 мас. ч. масла*	37,5 мас. ч. масла**	
Модуль при растяжении 300%, Мн/м ² (кгс/см ²)	6,8 (68)	6,0 (60)	7,3 (73)
Прочность при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²)	27 (270)	24 (240)	31 (310)
Относительное удлинение, %	640	660	680
Сопровитвление раздиру, кн/м, или кгс/см			
при 20 °С	46	39	54
при 100 °С	38	20	40
Эластичность по отскоку, %			
при 20 °С	31	28	38
при 100 °С	49	48	50
Темп-ра хрупкости, °С	-49	-45	-53

* Состав смеси (мас. ч.): каучук—100; ZnO—5; стеариновая к-та—2; сажа ДГ-100—50; алттакс—1,5; дифенилгуанидин—0,3; сера—2; вулканизация 80 мин при 143 °С. **Состав смеси (мас. ч.): каучук—100; ZnO—5; сажа ДГ-100—40; алттакс—2,75; сера—2; вулканизация 60 мин при 143 °С. ***Состав смеси (мас. ч.): каучук—100; ZnO—5; стеариновая к-та—1,5; сажа ДГ-100—40; алттакс—3; сера—2; вулканизация 80 мин при 143 °С.

Применение. Маслонаполненные каучуки широко применяют для изготовления протектора и каркаса шин, при восстановительном ремонте протектора, в производстве транспортных лент, плоских приводных и клиновых ремней, резиновой обуви, губчатых резин и др. Производство маслонаполненных каучуков в различных странах составляет существенную долю в общем объеме производства наиболее массовых каучуков общего назначения. Так, в 1970 в США выпуск бутадиен-стирольных каучуков, наполненных высокоароматическими или нафтеновыми маслами, составил (в расчете на полимер) ок. 560 тыс. т; т. е. ок. 42% от общего объема производства этих каучуков.

Саже- и сажемаслонаполненные каучуки

Благодаря равномерному распределению сажи такие Н. к. обладают хорошими технологич. свойствами (резиновые смеси на их основе легко шприцуются и каландруются). Вулканизаты этих Н. к. имеют высокие технич. показатели. Продолжительность смешения саже- и сажемаслонаполненных каучуков с ингредиентами в среднем на 25—30% меньше, чем при изготовлении резиновых смесей из ненаполненных каучуков. Это не только обуславливает повышение производительности смешительного оборудования, но и уменьшает опасность *подвулканизации* резиновых смесей из Н. к. вследствие их меньшего разогрева при смешении. При работе с саже- и сажемаслонаполненными каучуками облегчается изготовление резиновых смесей непрерывным методом, в среднем на 30% сокращается общий расход электроэнергии, повышается культура производства.

Применение саже- и сажемаслонаполненных стереорегулярных бутадиеновых каучуков — наиболее эффективный способ улучшения их технологич. свойств, позволяющий повышать содержание этих каучуков в резиновых смесях и улучшать т. обр. эксплуатационные свойства изделий.

Для изготовления саженаполненных каучуков применяют гл. обр. тонкодисперсные печные сажи из

жидкого сырья [напр., N 220 (ISAF), N 330 (HAF)], что объясняется лучшей диспергируемостью этих саж в латексах или р-рах каучуков, чем в твердых каучуках, а также возможностью получения из этих Н. к. износостойких резин. Саженаполненные каучуки большинства типов содержат небольшие количества (5—12,5 мас. ч.) масла, к-рое вводят для облегчения последующей переработки Н. к. Количество масла в сажемаслонаполненных каучуках изменяется в пределах 35—62,5 мас. ч. в зависимости от содержания в них сажи (табл. 6, 7).

Таблица 6. Основной ассортимент зарубежных саже- и сажемаслонаполненных бутадиен-стирольных каучуков эмульсионной полимеризации

Тип каучука*	Страна	Тип сажи**	Количество сажи, мас. ч.	Количество высокоароматич. масла, мас. ч.	Вязкость каучука по Мунти при 100 °С
Саженаполненные каучуки					
1605	США, Италия, Нидерланды	N 330 (HAF)	50	—	—
1606	США, Канада, Италия, Нидерланды	То же N 220 (ISAF)	52	10	46—56
1608	США, Италия	То же N 110 (SAF)	52	12,5	50—60
1609	То же	То же	40	5	—
1613	США	То же	40	10	—
Сажемаслонаполненные каучуки					
1805	США, ФРГ	N 330 (HAF)	75	37,5***	—
1808	США, Канада, Италия, Нидерланды, Индия	То же	75	50	45—57
1809	США, Канада	»	75	37,5	—
1813	США	N 220 (ISAF)	60	37,5	—
1814	США, Канада, Нидерланды	То же N 330 (HAF)	75	50	58
1815	США, Нидерланды	То же N 330 (HAF)	75	50***	—
1820	США	N 550 (FEF)	68,75	37,5***	—
1823	США, Италия	N 330 (HAF)	82,5	62,5	—
1824	США	N 220 (ISAF)	82,5	62,5	—
1831	США	N 242 (ISAF-HS)	82,5	62,5	—

* О принципах подразделения каучуков на типы см. Бутадиен-стирольные каучуки. ** О принципах обозначения типа сажи см. Наполнители резин. *** Нафтеновое масло.

Получение. Технология получения саженаполненных каучуков включает стадии приготовления суспензии сажи в воде или в углеводороде и смешения этой суспензии с латексом или с р-ром каучука. В случае получения сажемаслонаполненных каучуков масло чаще всего вводят в виде эмульсии.

При получении Н. к. на основе эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков в дисперсию сажи готовят елед. образом. Сухую сажу смешивают в высокоскоростном смесителе или в аппарате с мешалкой с водным р-ром диспергирующего агента. При этом образуется 10—22%-ная суспензия сажи. Диспергирующими агентами служат натрия или калиевая соль продукта конденсации β-нафталинсульфокислоты с формальдегидом (лейканол, даксад), лигносульфоновая к-та и ее соли, мыла к-т канифоли и др.; количество этих агентов (обычно 0,2—4,0% от массы сажи)

Таблица 7. Основной ассортимент зарубежных сажемаслонаполненных бутадиеновых каучуков

Марка каучука	Тип сажи*	Количество сажи, мас. ч.	Количество высокоароматич. масла, мас. ч.
Каучуки, полученные полимеризацией в растворе			
Цис-4-1350**	N 220 (ISAF) . . .	80	35
Цис-4-1351**	То же	90	50
Америпол СВ-микроблек СВ-460***	N 347 (HAF-HS)	75	37,5
Америпол СВ-микроблек СВ-464***	N 242 (ISAF-HS)	90	58
Каучуки эмульсионной полимеризации			
Синпол E-BR 8454A	N 330 (HAF) . . .	75	37,5
Синпол E-BR 8455A	N 220 (ISAF) . . .	69	37,5
Синпол 8458	N 347 (HAF-HS)	82,5	62,5

* О принципах обозначения типа сажи см. *Наполнители резин.* ** Получены смешением р-ра каучука с суспензией сажи в углеводороде. *** Получены смешением р-ра каучука с водной суспензией сажи.

определяется уд. поверхностью, pH и зольностью сажи. Суспензию сажи перемешивают с латексом до образования однородной смеси, к-рую затем коагулируют (напр., с помощью H_2SO_4). Наиболее равномерное распределение сажи в каучуке достигается в том случае, когда коагулирующий агент вводят в саже-латексную смесь при быстром перемешивании (т. наз. «мгновенная» коагуляция).

При изготовлении суспензии в отсутствие диспергатора сажу (обычно гранулированную) подают в измельчитель, где ее одновременно смешивают с водой. Образовавшуюся 5—6%-ную суспензию сажи смешивают с латексом.

При получении сажемаслонаполненных каучуков латекс можно одновременно смешивать с суспензией сажи и эмульсией масла или производить смешение в две стадии. В последнем случае сначала получают смесь латекса и эмульсии масла. После интенсивного перемешивания смесь всех компонентов поступает в емкость с коагулирующим агентом, где происходит «мгновенная» коагуляция.

В США разработан эффективный способ диспергирования сажи в аппарате непрерывного действия типа «Джет-о-Майзер» (этот способ применяют также многие фирмы Италии и Канады). В аппарат подают сажу и перегретый водяной пар, к-рый конденсируется на саже. Смоченная паром сажа поступает в размольную камеру. Мелкие частицы сажи (1—2 мкм) образуют с водой пастообразную массу, к-рая немедленно вводится в латекс, а частицы большего размера поступают на повторное измельчение.

Нек-рые зарубежные фирмы изготовляют саже- и сажемаслонаполненные эмульсионные каучуки путем введения сухой сажи в частично астабилизированный (флокулированный) и загущенный латекс или в мокрый коагулюм каучука в резиносмесителях или в др. аппаратах, где создаются большие напряжения сдвига, позволяющие одновременно интенсивно перемешивать каучук с сажей и удалять влагу из Н. к. Этот метод дешевле рассмотренных выше, дает возможность изготовлять различные Н. к., но имеет и ряд недостатков: 1) сажа хуже распределяется в каучуке, чем в случае предварительного изготовления ее суспензии; 2) Н. к. не могут быть получены непрерывным способом; 3) исключается стадия промывки Н. к., что ухудшает их качество.

При изготовлении Н. к. на основе каучуков, синтезируемых полимеризацией в растворе, сажа м.б. предварительно диспергирована в углеводороде (обычно в том же растворителе, к-рый используют для полимеризации) или в воде. Первый способ применяют при получении нек-рых наполненных стереорегулярных бутадиеновых каучуков (см. табл. 7), второй — при получении наполненных изопреновых, этилен-пропиленовых, бутадиеновых каучуков, бутилкаучука.

Аппаратурное оформление процесса получения Н. к. при диспергировании сажи в воде сложнее, чем в случае ее диспергирования в углеводороде. Однако этот способ более экономичен и позволяет изготовлять Н. к., содержащие одновременно бутадиен-стирольный и стереорегулярный бутадиеновый каучуки. Такие комбинированные Н. к. можно получать, напр., перемешиванием р-ра бутадиенового каучука с латексом бутадиен-стирольного каучука, введенным в эту смесь водной суспензии сажи и эмульсии масла, гомогенизацией всей системы в скоростных смесителях типа коллоидных мельниц, коагуляцией латекса к-тами (напр., H_2SO_4) и выделением смеси Н. к. путем отгонки растворителя или осаждения в горячей воде (95—97 °C). Комбинированные сажемаслонаполненные Н. к. весьма перспективны для производства шинных протекторов. Напр., в протекторах из резин на основе таких Н. к., содержащих свыше 30% бутадиенового каучука, практически устраняются растрескивание канавок, сколы и др. дефекты. В промышленном масштабе Н. к., получаемые смешением латексов и р-ров каучуков, не производят. В Японии выпускают сажемаслонаполненную смесь каучуков марки СН-45, содержащую 50 мас. ч. бутадиенового каучука, 50 мас. ч. бутадиен-стирольного каучука, 100 мас. ч. сажи типа N 330 (HAF) и 30 мас. ч. высокоароматич. масла. Смесь получают введением сажи и масла в твердые каучуки в резиносмесителе.

Свойства. Выше уже отмечалось, что Н. к. обладают лучшими технологич. свойствами, чем исходные каучуки. Кроме того, из саже- и сажемаслонаполненных каучуков получают вулканизаты, обладающие высокой износостойкостью и выносливостью при многократных деформациях. На механич. свойства вулканизатов Н. к. оказывает влияние не только тип сажи, но также и способ ее введения в каучук (табл. 8).

Применение. Основная область применения саже- и сажемаслонаполненных каучуков — производство шинных протекторов. Эти Н. к. используют также для изготовления различных резино-технич. изделий, резиновой обуви и др. Способы получения саже- и сажемаслонаполненных каучуков постоянно совершенствуются; объем их потребления непрерывно растет. Так, если в 1957 производство саже- и сажемаслонаполненных бутадиен-стирольных каучуков в США составляло (в расчете на полимер) 56 тыс. т, то к 1970 оно достигло ~ 260 тыс. т (соответственно 8,4 и 25,0% от выпуска бутадиен-стирольных каучуков низкотемпературной полимеризации).

Каучуки, наполненные синтетическими пластиками

В качестве наполнителей наиболее распространенные получили продукты эмульсионной сополимеризации стирола с бутадиеном, акрилонитрилом или нек-рыми др. мономерами, содержащие более 50% стирола. Применяют также феноло-, анилино-, резорцино-, мочевино- и меламино-формальдегидные смолы, поливинилхлорид и др.

Каучуки, наполненные сополимерами стирола, получают смешением их латексов с латексами каучуков и последующей совместной коагуляцией. Введение сополимеров стирола в натуральный или синтетич. каучуки облегчает каландрование

Таблица 8. Влияние типа сажи и способа ее введения на свойства вулканизатов бутадиен-стирольного каучука^а

Показатели	Сажа типа N 330 (HAF) ^б		Сажа типа N 220 (ISAF) ^б		
	Саженаполненный каучук типа 1606 ^в		Ненаполненный каучук типа 1500 ^г	Саженаполненный каучук типа 1608 ^д	Ненаполненный каучук типа 1500 ^е
	I	II			
Модуль при растяжении 300%, Мн/м ² , (кгс/см ²)	11,5 (115)	14,5 (145)	14 (140)	12 (120)	11,5 (115)
Прочность при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²)					
при 20°C	26,5 (265)	25,5 (255)	24,5 (245)	27,4 (274)	23 (230)
при 100°C	11,5 (115)	9,5 (95)	10 (100)	12 (120)	10,5 (105)
Сопротивление раздиру, кн/м, или кгс/см					
при 20°C	57	54	57	60	60
при 100°C	30	22	25	45	40
Эластичность по отскоку, %					
при 20°C	40	25	42	33	34
при 100°C	53	40	56	52	53
Относительная износостойкость, усл. ед.	122	109	100	116	100
Выносливость при многократном растяжении на 100%, тыс. циклов ^ж	60,5	27,5	60	—	—

^а Обозначение типов Н. к. см. в ст. *Бутадиен-стирольные каучуки*. ^б Обозначение типов сажи см. в ст. *Наполнители резины*. ^в Состав смесей (мас. ч.): каучук+сажа—147,5; стеариновая к-та—1,5, альтакс—2,0; ZnO—5,0, сера—2,0; I—сажа диспергирована перед введением в латекс с помощью перегретого пара в аппарате непрерывного действия, II—сухая сажа введена в резиносмесителе во флокулированный латекс. ^г Состав смеси (мас. ч.): каучук—91,0; сажа—47,5; масло ПН-6—9,0; стеариновая к-та—1,5; альтакс—2,0; ZnO—5,0; сера—2,0. ^д Состав смеси (мас. ч.): каучук+сажа—146,0; стеариновая к-та—1,5; альтакс—2,0; ZnO—5,0; сера—2,0. ^е Состав смеси (мас. ч.): каучук—89,0; сажа—46; масло ПН-6—11,0; стеариновая к-та—1,5; альтакс—2,0; ZnO—5,0; сера—2,0. ^ж Испытания на образцах с проколом; отношение $l_{ост}/M_{300}=0,25$ ($l_{ост}$ —остаточное удлинение, M_{300} —модуль при растяжении 300%).

и шприцевание резиновых смесей. Вулканизаты таких Н. к. характеризуются более высокой твердостью, износостойкостью, стойкостью к действию воды, к-т, щелочей, алифатич. растворителей, чем вулканизаты соответствующих ненаполненных каучуков. Резины из бутадиен-стирольного каучука, наполненного сополимерами стирола, обладают высокой прочностью при статич. и динамич. нагрузках. Улучшение свойств резины объясняют участием сополимеров стирола, способных структурироваться под действием обычных вулканизирующих агентов, в образовании *вулканизационной сетки*. Усиливающее действие этих сополимеров проявляется при введении их в каучук в количестве не менее 10 мас. ч. Из каучуков, содержащих 20—30 мас. ч. сополимеров стирола, получают эластичные вулканизаты, до 50 мас. ч.—кожеподобные материалы, свыше 50 мас. ч.—пластики.

Бутадиен-стирольные каучуки, наполненные сополимерами стирола, выпускают в промышленном масштабе в ряде стран. Основная область их применения — изготовление резины для подошвы.

Каучуки, наполненные терморезактивными смолами, м. б. получены след. способами: 1) введением в латекс каучука заранее синтезированных смол (форполимеров); 2) синтезом смол в среде латекса. Смесей каучуков со смолами выделяют из латекса желатинированием или коагуляцией. Такие Н. к. легко обрабатываются на вальцах, хорошо смешиваются с обычными ингредиентами. Резиновые смеси на их основе характеризуются хорошей клейкостью, но повышенной склонностью к подвулканизации. В результате введения смол повышаются твердость, прочность при растяжении, износ- и теплоустойчивость вулканизатов, а также их стойкость к действию масел и растворителей. Усиливающее действие смол объясняется их способностью образовывать химич. связи с макромолекулами каучука. На основе Н. к., содержащих до 30 мас. ч. смол (оптимальное количество 10—15 мас. ч.), получают эластичные вулканизаты, до 60 мас. ч.—кожеподобные материалы, свыше 60 мас. ч.—порошкообразные пластики.

Каучуки, наполненные смолами на стадии латекса, в промышленном масштабе не выпускают. Несомненно, однако, что такой способ получения Н. к. более эффек-

тивен, чем совмещение твердого каучука со смолой на смешительном оборудовании, т. к. в первом случае образуются более однородные композиции с лучшим комплексом свойств.

Каучуки, наполненные лигнином

При получении этих Н. к. водный р-р щелочного сульфатного лигнина смешивают с латексом каучука при нагревании и затем коагулируют смесь. Кроме каучуков, наполненных одним лигнином, м. б. также получены лигнинонаполненные каучуки. Достоинства лигнинонаполненных каучуков — небольшая плотность и возможность изготовления на их основе ценных изделий. В резиновые смеси на основе этих Н. к. можно вводить значительные количества др. наполнителей, в том числе сажу, и получать т. обр. высококачественные и дешевые резиновые изделия. Наполненный бутадиен-стирольный каучук типа 1500, содержащий 70 мас. ч. лигнина (марка каучука LG-70), выпускают в промышленном масштабе в Японии.

Лит.: Справочник резинщика. Материалы резинового производства, М., 1971; Синтетический каучук, под ред. Г. С. Уитби, пер. с англ., Л., 1957; Усиление эластомеров, под ред. Дж. Крауса, пер. с англ., М., 1968; Производство, свойства и применение саже- и маселонаполненных каучуков эмульсионной и растворной полимеризации, ЦНИИТЭНефтехим, М., 1973; Janssen H. J. J., Weinstock K. V., Rubb. Chem. Technol., 34, № 5, 1485 (1961); Canad. Chem. Process., 55, № 3, 39 (1971); Pickett W., Rubb. Age, 103, № 6, 69 (1971); Бурджесс, Хиршфилд, Стокс, Химия и технол. полимеров, № 8, 138 (1966); Rubb. J., 154, № 2, 30 (1972); Godfrey N. H., Polymer Age, 3, № 7, 270 (1972).

В. И. Гусева, Ф. С. Кантор, Н. И. Троицкая, Л. Е. Полуэктова.

НАПОЛНИТЕЛИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ (extenders of paint materials, Füllstoffe für Anstrichstoffe, charges des peintures et vernis) — высокодисперсные неорганич. продукты, нерастворимые в пленкообразующих веществах. Назначение Н. л. м. — улучшение малярно-технич. свойств лакокрасочных материалов и эксплуатационных характеристик лакокрасочных покрытий, а также экономия пигментов лакокрасочных материалов. Наиболее часто используют белые Н. л. м. (белизна не менее 90% по отношению к MgO, служащему эталоном белого цвета). Серые и цветные Н. л. м. находят лишь ограниченное применение.

По происхождению Н. л. м. делят на природные (минеральные) и синтетические (осажденные из р-ров),

Свойства наиболее распространенных наполнителей лакокрасочных материалов

Название и химич. ф-ла	Форма частиц	Размер частиц, мкм	Маслоемкость, г/кг (г на 100 г)	Показатель преломления n_D	Плотность, г/см ³	pH водной вытяжки	Твердость по минералогич. шкале (по Моосу)
Природно-дисперсные наполнители							
Бентонит (монтмориллонит) $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$	Пластинчатая	0,2—2,0	300—700 (30—70)	1,58	1,90—2,40	4—6	—
Диатомит (инфузорная земля, кизельгур) SiO_2 (аморфная)	Неправильная зернистая	1—6	900—1400* (90—140)	1,45—1,49	2,3	7—9,9	—
Доломит $CaMg(CO_3)_2$	Зернистая	5—20	150—190 (15—19)	1,62	2,85	9,9—10	3,5—4,0
Каолин $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	Пластинчатая	0,5—10,0	280—600 (28—60)	1,56	2,58	4,5	1
Мел** $CaCO_3$	Зернистая	2—50	90—160 (9—16)	1,48—1,68	2,6—2,9	9,3	3
Природные механически диспергируемые наполнители							
Ангидрит (легкий шпат) $CaSO_4$	Зернистая	2—30	200—250 (20—25)	1,60—1,65	2,85—3,0	6,5—7	3—3,5
Асбест хризотилитовый, антофилитовый $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	Волокнистая	—	155(1,55)	1,53—1,57	2,4—3,2	—	2—3
Барит (тяжелый шпат) $BaSO_4$	Зернистая	10—70	60—140 (6—14)	1,64	4,45—4,53	6,5—7	3—3,5
Вермикулит $Mg(Fe^{2+}, Fe^{3+})_3[Si_4Al_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$	Чешуйчатая (пачки)	2—3	300—400 (30—40)	—	2,4—2,7	9,6	1—1,5
Витерит $BaCO_3$	Зернистая	10—35	—	1,53—1,67	4,2—4,3	7—8	3—3,5
Волластонит (метасиликат кальция) $CaSiO_3$	Волокнистая	—	250—300 (25—30)	1,63	2,8—2,9	9,9	4,5—5
Гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Игольчатая Моноклинная крупнокристаллич.	—	—	1,53	2,3—2,35	—	1,5
Пиррофиллит $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	Волокнистая	5—10	300(30)	1,57	2,7	6,3	1
Слюда (мусковит) $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	Пластинчатая	15—100	400—900 (40—90)	1,57—1,59	2,7—3,1	7,5—7,7	2—3
Тальк $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	Чешуйчатая (листованная)	5—40	150—700 (15—70)	1,57	2,77—3,20	8,1—9,6	1
Синтетические наполнители							
Аэросил*** SiO_2	—	0,005—0,040	1700—3000 (170—300)	1,45	1,95—2,3	4—6	—
Белая сажа $SiO_2 \cdot H_2O$	—	0,02—0,10	1000—2000 (100—200)	1,45—1,55	2,1—2,2	8—10	—
Бланфикс $BaSO_4$	Зернистая	0,5—2,0	100—650 (10—65)	1,64	4,4	7,0	—
Гидроокись алюминия (типографские белы) $Al(OH)_3$	—	0,01—0,20	550—1500 (55—150)	1,55—1,97	2,42	—	—
Карбонат бария $BaCO_3$	Зернистая	0,2—5,0	170—220 (17—22)	1,63	4,3	—	—
Оксид алюминия Al_2O_3	»	—	—	1,76	3,9	—	—

* Маслоемкость кизельгура 1000—2200 г/кг (100—220 г на 100 г). ** Аналогичными свойствами обладает механически диспергируемый кальцит. *** Продукт пиролитич. разложения галогенидов кремния (подробно см. *Наполнители резины*).

Первые, в свою очередь, разделяют на природно-дисперсные и механически диспергируемые (таблица). По степени дисперсности Н. л. м. делят на обыкновенные (размер частиц 5—100 мкм) и микронизированные (до 90% частиц с размером менее 5 мкм при отсутствии частиц более 20 мкм), получаемые измельчением обыкновенных Н. л. м. в струйных мельницах.

Свойства Н. л. м. характеризуют теми же показателями, что и свойства пигментов: формой и размером частиц, маслоемкостью, твердостью, pH водной вытяжки, уд. поверхностью, диспергируемостью в пленкообразующих, адсорбционной способностью, нерастворимостью в воде и в органич. растворителях. Основное отличие Н. л. м. от пигментов — меньший показатель преломления ($n_D = 1,45—1,65$), близкий к показателю преломления растительных масел и синтетич. смол. Этим обусловлена малая укрывистость (см. *Пигменты лакокрасочных материалов*) наполнителей в лакокрасочных материалах на основе указанных пленкообразующих. В средах с меньшим показателем преломления, чем у Н. л. м., последние становятся укрывистыми (напр., мел в клеевых красках). Т. обр., разделение компонентов лакокрасочных материалов на наполните-

ли и пигменты в известной мере условно. Обычно Н. л. м. вводят в количестве 25—50% от массы белых (ZnS , TiO_2 , ZnO) или цветных пигментов. Укрывистость пигментов при этом практически не ухудшается.

Наполнители не только заменяют в лакокрасочных материалах часть пигментов, но и выполняют собственные специфич. функции. Так, Н. л. м., образующие коагуляционные структуры (бентонит, каолин, аэросил), обуславливают повышение вязкости («загущение»), а Н. л. м. с низкой маслоемкостью (барит, кварц, слюда) — уменьшение вязкости («разжижение») лакокрасочных материалов. Добавки бентонита, аэросила, микронизированных Н. л. м. (микротальк, микрослюда, микродоломит), а также нек-рых специальных продуктов (стеараты или нафтенаты Al, Zn, Ca, Mg) изменяют тиксотропные свойства лакокрасочных материалов (см. *Тиксотропия*). Небольшие добавки Н. л. м. (1,0—1,5% от массы пигментов), образующих коагуляционные структуры, уменьшают скорость осаждения пигментов из лакокрасочных систем при их крашении. Эффективность стабилизирующего действия Н. л. м. повышается в случае их модификации органич. *поверхностно-активными веществами*. Н. л. м. основного характера

модифицируют анионными (напр., жирными к-тами), Н. л. м. кислого характера — катионными (напр., аминами с длинной углеводородной цепью) поверхностно-активными веществами. В результате модификации снижается также маслосеомкость Н. л. м. и улучшается их совместимость с пленкообразующими.

При совместном применении пигментов и Н. л. м. с частями различной формы и размера достигается более равномерное распределение частиц одного материала между частицами другого и увеличивается плотность их упаковки, а, следовательно, и т. наз. объемная концентрация пигмента в пленке. Благодаря этому уменьшается расход дорогих пленкообразующих и улучшается качество пленок, в частности повышается их атмосферостойкость и прочность. Последнее особенно важно для *штатлевок* и *грунтовок*, т. к. покрытия из этих материалов обычно шлифуют. Для увеличения объемной концентрации пигмента наиболее широко применяют тяжелый и легкий шпат, доломит, мел, тальк, слюду, кварц. Оптимальное содержание каждого Н. л. м. устанавливается по данным маслосеомкости его композиции с пигментами в данном пленкообразующем.

Высокоукрывистые пигменты с большой красящей способностью (особенно органические) окрашивают подложку в свой цвет при толщине пленки 5—10 мм, недостаточной для эффективной защиты изделия от атмосферных и др. вредных воздействий. Наполнение лакокрасочных материалов тяжелым шпатом, бланфиксом, слюдой, тальком, асбестом приводит к увеличению толщины покрытия и повышению его атмосферостойкости, влаго-, кислото- и термостойкости. В случае применения в качестве пигмента TiO_2 рутильной модификации атмосферостойкость покрытий резко возрастает при введении 25% слюды или 35—50% талька (от массы TiO_2).

Частицы Н. л. м. пластинчатой или волокнистой формы (слюда, вермикулит, волластонит, тальк, асбест и др.) армируют пленку, позволяют уменьшить усадочные явления и, следовательно, снизить опасность растрескивания покрытий. Введение волокнистых Н. л. м. предотвращает также стекание лакокрасочных материалов при их нанесении на окрашиваемую поверхность, придает пленкам эластичность и способность поглощать вибрацию.

Высокомаслосеомкие Н. л. м. (диатомит, аэросил, кизельгур, каолин, микронизированные тальк и мел) матируют пленки (уменьшают их глянец) и устраняют неприятный неравномерный блеск волнистых покрытий.

При использовании т. наз. наполнителей и пигментов (окись и гидроокись алюминия, сульфат кальция и др.) получают прозрачные лакокрасочные материалы (шпатлевки, *полиграфические краски*, порозаполнители для дерева). Нек-рые Н. л. м. придают лакокрасочным пленкам специальные свойства. Так, графит и высокодисперсные металлы, порошки повышают, а слюда и кварц понижают электрич. проводимость пленок, углекислый цинк (витерит) и углекислый барий снижают их горючесть, бланфикс и окислы свинца сообщают пленкам непроницаемость к рентгеновским лучам.

При выборе Н. л. м. следует учитывать их реакционную способность. Так, напр., сульфат кальция может ускорять коррозию в грунтах как по металлу, карбонаты кальция и глиноземы — вызывать загустевание масляных и алкидных связующих с высокими кислотными числами, а также разрушать пигменты, не стойкие к действию щелочей. В водоразбавляемых латексных красках высокодисперсные Н. л. м. могут адсорбировать поверхностно-активные вещества и нарушать т. обр. агрегативную стабильность системы. Присутствие в Н. л. м. водорастворимых солей может вызывать коагуляцию водных дисперсных систем.

Лит.: Пэй и Г. Ф., Технология органических покрытий, пер. с англ., т. 2, JL., 1963, с. 114; Нупкаг Д., Deutsche Farben-Zeitschrift, 20, Н. 2, 39 (1966); 21, № 3, 133 (1967); Мейер Г., там же, 21, Н. 1, 7 (1967); Остроумова Т. С., Кизнер Н. А., Штерн М. А., Лакокрасочные материалы и их применение, № 3, 1 (1969); Беленский И. Е. Ф., в кн.: Природные минеральные наполнители, [ч.] 2, вып. 95, М., 1963, с. 104. П. И. Ермилов.

НАПОЛНИТЕЛИ ПЛАСТМАСС (fillers of plastics, Füllstoffe für Kunststoffe, charges des plastiques) — твердые, жидкие, газообразные неорганические или органические вещества, к-рые вводят в термо- и реактопласты. Наполнители используют для улучшения эксплуатационных характеристик пластмасс, придания им различных специфич. свойств и снижения стоимости. Наполненные пластмассы применяют гл. обр. как конструкционные материалы, механич. прочность к-рых определяется прочностными и деформационными характеристиками полимерной матрицы и наполнителя (см. также *Наполнение*). От наполнителя в значительной степени зависят также технологич. свойства пластмасс и возможные способы переработки их в изделия. Содержание наполнителя в пластмассах может изменяться в широких пределах. Во многих случаях оно составляет 45—50% (в расчете на массу полимера). Существуют также высоконаполненные пластмассы, в к-рых содержание наполнителя может в 3 и более раз превышать содержание полимера.

Наиболее распространенные Н. п. — твердые (табл. 1—3), представляющие собой высокодисперсные порошки, волокна, зерна (гранулы) различной формы, листы и др. Многие Н. п. (напр., графит, стекло, металлы) применяют как в виде порошков или зерен, так и в виде волокон, в том числе монокристаллических («усы»). В зависимости от характера взаимодействия с полимером Н. п. условно делят на инертные (не изменяющие свойств полимера) и активные (упрочняющие). Активные волокнистые Н. п. наз. также армирующими (см. *Армированные пластики*).

Помимо общих требований к наполнителям для полимерных материалов (способность совмещаться с полимером или диспергироваться в нем с образованием однородных композиций, хорошая смачиваемость расплавом или р-ром полимера, стабильность свойств при хранении, а также при переработке и эксплуатации материала), к Н. п. предъявляют нек-рые специальные требования, определяемые типом перерабатываемого полимера.

Различный характер процессов, протекающих при получении изделий из термо- и реактопластов (см. *Переработка пластических масс*), обуславливает нек-рые отличия в требованиях к наполнителям для этих пластмасс.

Наполнители для реактопластов, к-рые перерабатывают обычно в виде расплавов или р-ров с относительно невысокой вязкостью, м. б. более грубодисперсными и менее однородными по размеру частиц, чем наполнители для термопластов. Наполнители для реактопластов (или содержащиеся в этих Н. п. примеси) не должны оказывать каталитич. действия на *отверждение* полимера. Желательно также, чтобы эти Н. п. содержали функциональные группы, способные участвовать в образовании химич. связи полимер — наполнитель (см. *Наполнение*). Частицы наполнителей для термопластов должны иметь шероховатую поверхность, т. к. это обеспечивает прочное механич. сцепление наполнителя с поверхностью полимера. Наполнители для пластифицированных термопластов должны обладать минимальной пористостью, т. к. в противном случае они могут поглощать содержащейся в пластмассе пластификатор.

Порошкообразные наполнители. Полимерные материалы, содержащие эти Н. п., как правило, изотропны. Для получения высокопрочных пластмасс целесообразно применять Н. п. с наибольшей уд. поверхностью,

т. е. с наименьшим размером частиц. Однако при выборе оптимальных размеров частиц Н. п., особенно используемых для наполнения низковязких терморективных олигомеров, необходимо учитывать два фактора: 1) склонность частиц к агломерации, к-рая возрастает с ростом уд. поверхности Н. п.; 2) седиментацию частиц, к-рая ускорится с уменьшением уд. поверхности, повышением плотности Н. п. и снижением вязкости связующего. Введение тонкодисперсных Н. п. связано с большими технологич. трудностями, т. к. сопровождается загустеванием композиций и снижением их текучести (см., напр., *Компаунды полимерные*). Как правило, размер частиц Н. п. не должен превышать 40 мкм, чаще всего он составляет 1—15 мкм. Для улучшения технологич. свойств высоконаполненных композиций в отдельных случаях применяют Н. п. с размером частиц до 200—300 мкм.

Органические порошкообразные наполнители. Наиболее распространенный наполнитель — древесная мука, содержащая в качестве основных компонентов целлюлозу и лигнин. Этот дешевый наполнитель широко применяют для получения фенольных и мочевино-формальдегидных (карбамидных) прессматериалов общего назначения. Недостатки древесной муки (особенно из древесины лиственных пород) — низкие тепло-, влаго- и химстойкость. За

рубежом применяют также муку из скорлупы орехов; этот наполнитель позволяет получать пластмассы с повышенными прочностными и электроизоляционными свойствами.

Для повышения тепло- и химстойкости, а также жесткости пластмасс используют газовую канальную сажу (см. *Наполнители резины*), измельченный кокс и графит (см. *Графитопласти*). Химстойкость неких пластмасс м. б. повышена введением в их состав тонкодисперсных поливинилхлорида, полиформальдегида, полиэтилена. Для снижения коэфф. трения пластмасс применяют политетрафторэтилен.

Неорганические порошкообразные наполнители. Наибольшее значение среди этих Н. п. имеют мел, каолин, тальк, слюда. В качестве Н. п. применяют мел различной дисперсности: молотый (размер частиц 5—20 мкм), дезинтегрированный (5—8 мкм), отмученный (2—5 мкм), химически осажденный (~0,4 мкм). Мел — один из важнейших наполнителей для полиэтилена и поливинилхлорида. Каолин (размер частиц ~2 мкм) используют для наполнения этих же термопластов, а также при получении премиксов. Тальк (размер частиц 3—5 мкм) и слюду применяют для наполнения как термо-, так и реактопластов, особенно при получении электроизоляционных материалов.

Таблица 1. Влияние неких наполнителей на свойства пластмасс

Наполнитель	Вид пластмассы*	Свойства, придаваемые полимерному материалу											
		Легкость переработки	Стабильность размеров	Химстойкость	Влагостойкость	Прочность при растяжении	Ударная вязкость	Жесткость	Твердость	Антифрикционные свойства	Теплостойкость	Теплопроводность	Электроизоляционные свойства
Древесные материалы													
Древесная мука	Р		+			+							+
Измельченная древесная кора	Р	+											
Целлюлоза	Т, Р		+			+	+	+	+				
Природные, искусственные, синтетич. волокна, порошкообразные синтетич. полимеры													
Джут	Р												
Сизаль	Т, Р		+		+	+	+	+	+				
Хлопковое волокно	Р		+			+	+	+	+				
α-Целлюлоза	Р		+			+	+	+	+			+	
Вискозное волокно	Р		+			+	+	+	+			+	
Полиакрилонитрильное волокно	Т, Р	+		+	+	+	+	+	+			+	
Полиамидное волокно	Т, Р	+		+	+	+	+	+	+			+	
Политетрафторэтилен порошкообразный	Т, Р		+		+			+					
Углеродные материалы													
Графит	Т, Р		+	+		+		+	+	+		+	+
Кокс порошкообразный	Р				+			+	+				
Сажа газовая	Т, Р	+	+					+			+		+
Углеродное волокно	Р					+							+
Металлы, их окислы и сплавы													
Алюминий пластинчатый	Т, Р		+	+							+		
Алюминий порошкообразный	Р											+	+
Окись алюминия порошкообразная	Т	+			+			+	+			+	
Бронза порошкообразная	Р							+	+			+	+
Силикаты, двуокись кремния, карбонаты													
Асбест	Т, Р		+	+				+	+	+			+
Каолин	Т, Р	+	+	+	+			+	+	+			+
Каолин кальцинированный	Т, Р	+	+	+	+			+	+	+			+
Метасиликат кальция	Т, Р	+	+	+	+			+	+	+			+
Силикат кальция	Р		+	+	+			+	+	+			+
Слюда	Т, Р		+	+	+			+	+	+			+
Стеклообразное волокно	Т, Р		+	+	+	+		+	+	+			+
Тальк	Т, Р		+	+	+			+	+	+			+
Двуокись кремния	Т, Р	+	+		+			+	+	+			+
Карбонат кальция	Т, Р	+	+					+	+		+		+

*Р — реактопласт, Т — термопласт.

Таблица 2. Свойства нек-рых волокон, применяемых в качестве наполнителей

Наполнитель	Плотность при 25 °С, г/см ³	Диаметр волокна ^а , мкм	Прочность при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²)	Модуль упругости, Мн/м ² (кгс/см ²)	Предельная темп-ра эксплуатации, °С
Природные волокна					
Бумага	0,7—1,2	1—4	—	—	135
Сизаль	1,3	19	340 (3400)	—	100
Хлопок	1,6	17	350—770 (3500—7700)	—	135
Шерсть	1,3	28	20 (2000)	—	100
Искусственные и синтетич. волокна					
Вискозное волокно (рейон)	1,5	10—40	560 (5600)	2,8·10 ³ (28·10 ³)	200
Полиакрилонитрильное волокно (орлон)	1,2	10—25	350 (3500)	2,8·10 ³ (28·10 ³)	230
Полиамидное волокно (нейлон)	1,14	10—40	840 (8400)	2,8·10 ³ (28·10 ³)	250
Полиэфирное волокно (дакрон)	1,4	10—25	700 (7000)	4,2·10 ³ (42·10 ³)	250
Фторволокно	2,2	20	330 (3300)	2,8·10 ³ (28·10 ³)	270
Волокна из металлов, их окислов, сплавов, карбидов					
Алюминий	2,7	4—20	630 (6300)	7·10 ³ (70·10 ³)	660
Бор	2,3	—	3,5·10 ³ (35·10 ³)	45·10 ³ (450·10 ³)	2120
Вольфрам ^б	19,3	20	4,3·10 ³ (43·10 ³)	41·10 ³ (410·10 ³)	3430
Молибден ^б	10,2	5—20	14·10 ³ (140·10 ³)	36·10 ³ (360·10 ³)	2630
Титан ^б	4,72	—	2·10 ³ (20·10 ³)	12·10 ³ (120·10 ³)	1680
Оксид алюминия	3,97	0,02	700 (7000)	53·10 ³ (530·10 ³)	2100
Сталь ^б	7,9	1—25	4,2·10 ³ (42·10 ³)	20·10 ³ (200·10 ³)	1600
Карбид бериллия	2,44	—	1,1·10 ³ (11·10 ³)	3,2·10 ³ (320·10 ³)	2100
Углеродные волокна					
Углерод	2,5	1—100	3,5·10 ³ (35·10 ³)	20·10 ³ (200·10 ³)	3700 ^в
Графит	1,6—2,2	2—30	140 (1400)	35·10 ³ (350·10 ³)	3700 ^в
То же («усь»)	2,0—2,2	—	21·10 ³ (210·10 ³)	—	3700 ^в
Волокна из силикатов					
Асбест	2,5	1—10	1,4·10 ³ (14·10 ³)	18·10 ³ (180·10 ³)	1510
Кварц	2,2	8—10	7·10 ³ (70·10 ³)	7·10 ³ (70·10 ³)	1940
Стекло	2,49—2,54	5—15	(3,5—5)·10 ³ [(35—50)·10 ³]	(7,4—8,9)·10 ³ [(74—89)·10 ³]	1310—1630

^а Максимальная длина волокон бумаги и молибдена 15 мм, стекла 5 мм, остальных волокон 50 мм. ^б Проволока. ^в В бескислородной атмосфере.

Дешевые природные двуокись кремния (песок, кварц, диатомиты) и силикаты (асбест, бентонит, вермикулит, нефелин, пемзу и др.), к-рые имеют сравнительно невысокую плотность и хорошо совмещаются различными полимерами, применяются для наполнения полиолефинов, поливинилхлорида, полиамидов, полиуретанов, эпоксидных и фенольных смол и др.

Все более широкое применение находят синтетич. неорганич. Н. п. — SiO₂, получаемая различными способами (см. *Наполнители резин*), силикаты Al, Ca, Mg, Sr и др. Синтетич. неорганич. Н. п. отличаются от природных большей чистотой, а также повышенной дисперсностью и большей однородностью по размерам частиц.

Фториды и сульфаты нек-рых металлов, напр. Ва, Са, повышают тепло- и химстойкость полимеров, дисульфид молибдена понижает коэфф. трения.

Порошки металлов и их сплавов (Fe, Cu, Al, Pb, бронза) придают пластмассам нек-рые специальные свойства. При определенной концентрации такого наполнителя, необходимой для непосредственного контакта между его частицами, резко повышаются теплопроводность и электр. проводимость полимерного материала и, кроме того, материал становится стойким к действию электромагнитного и проникающего излучений. Пластмассы, наполненные металлич. порошком или стружкой (опилками), можно применять для изготовления различного инструмента и оснастки, заделки дефектов в металлич. литье и т. д. (см. *Металлонаполненные полимеры*).

Поверхность порошкообразных Н. п. часто обрабатывают р-рами или эмульсиями *поверхностно-активных веществ*, напр. стеаратов металлов. Такая обработка улучшает смачиваемость наполнителя полимером, снижает склонность частиц наполнителя к агломерации и поглощению пластификаторов, улучшает водостойкость и диэлектр. свойства полимерных материалов. О свойствах неорганич. порошкообразных наполнителей см. также *Наполнители лакокрасочных материалов*.

Содержание порошкообразных наполнителей составляет обычно 25—50 мас. ч., в высоконаполненных пластмассах оно может достигать 200—300 мас. ч. на 100 мас. ч. полимера. Для введения таких Н. п. применяют *смесители* различных типов (валковые, роторные, лопастные), *валцы* и др. Наполненные термопласты обычно гранулируют; прессматериалы на основе реактопластов вальцуют для более тщательной пропитки наполнителя связующим, а затем измельчают.

Волокна. В качестве Н. п. могут применяться как непрерывные, так и рубленые (штапельные) волокна длиной от нескольких десятков мкм до нескольких десятков м (см. табл. 2). В зависимости от соотношения показателей механических свойств

полимера и наполнителя, размеров волокон, а также от характера взаимодействия на поверхности раздела полимерная матрица — волокно последние могут проявлять свойства как обычных дисперсных, так и армирующих наполнителей, упрочняющее действие к-рых весьма значительно вследствие реализации определенной доли прочности наполнителя. Для эффективного армирования термопластов длина волокна должна быть не менее 200 мкм; при наполнении реактопластов применяют волокна различной длины. Волокнистые наполнители пластмасс позволяют значительно повысить физико-механ. свойства, тепло-, износ-, химстойкость и др. показатели пластмасс. При использовании волокон в виде непрерывных нитей получают изделия с исключительно высокими прочностными показателями (см. *Армированные пластики, Стеклопластики*).

Из органических волокон наиболее широко применяют хлопок — в виде текстильных отходов (коротковолокнистый линтер, очесы), измельченного волокна, нитей, обрезков ткани и др. Хлопок — важнейший наполнитель карбамидных пресс-материалов (см. *Аминопласты*). Он легко окрашивается, обладает удовлетворительными физико-химич. и хорошими диэлектр. свойствами; его недостатки — значительное водопоглощение и низкая химстойкость. Находят применение и др. природные волокна — джут, сизаль, рами, лен. Использование этих волокон в смеси с порошкообразными наполнителями повышает ударную

вязкость материала; их применение вместо стекловолокна позволяет уменьшить плотность, улучшить динамич. характеристики пластмассы, однако химстойкость материала при этом снижается. Существенное достоинство хлопковых волокон — дешевизна и доступность.

В качестве Н. п. все более широко применяют синтетич. волокна, напр. полиамидные, полиэфирные, полиакрилонитрильные. Пластмассы, содержащие эти волокна, характеризуются исключительно высокой коррозионной и химич. стойкостью, малым коэфф. трения и высокой износостойкостью. Благодаря хорошей адгезии синтетич. волокон к наполняемым полимерам такие пластмассы стойки к действию воды. Недостаток этих Н. п. — сравнительно невысокая теплостойкость, а также ограниченный выбор связующих, т. к. многие из них могут изменять структуру и механич. свойства волокна. Повышение теплостойкости и механич. характеристик пластмасс достигается применением полиимидных и полиимидазольных волокон, а также углеродных нитей; последние способны выдерживать темп-ры выше 2000 °С (см. также *Органоволокниты, Термостойкие волокна*).

Важнейшие неорганические волокна — стеклянное и асбестовое. Ассортимент *стеклянных волокон* очень широк. Их вводят в реакто- и термопласты, иногда в сочетании с порошкообразными или с др. волокнистыми наполнителями (см. *Стеклопластики, Стекловолокниты*). При введении стеклянного волокна повышаются физико-химич. показатели, понижается коэфф. трения, улучшаются диэлектрич. свойства, тепло-, износо- и химстойкость материала. Недостатки стекловолокна как наполнителя — низкая адгезия к нек-рым связующим, заметное снижение прочности во влажных средах, а при наполнении термопластов — анизотропия свойств получаемого изделия вследствие ориентационных эффектов при переработке наполненного материала.

В качестве Н. п. применяют асбест двух видов — змеиный (хризотил) и рогообманковый (крокидолит). Первый имеет длиноволокнистую структуру и характеризуется повышенной прочностью; волокна второго значительно короче и отличаются повышенной кислотостойкостью. Толщина асбестового волокна ок. 10 мкм, прочность достигает 3 Гн/м² (300 кгс/мм²), теплостойкость превышает 1000 °С. Волокно применяют как наполнитель для термо- и реактопластов, а также в производстве различных мастик, замазок и др. При наполнении асбестом, который может быть использован как в виде распущенных измельченных волокон, так и нитей или тканей, повышаются тепло-, огне-, атмосферо- и химстойкость, а также ударная вязкость пластмасс (см. *Асбоволокнит, Асбопластики, Асботекстолит*).

Для наполнения пластмасс применяют волокна из кварца, базальта, керамики (нитрид бора), а также металлич. проволоку (сталь, Fe, W, Ti) и волокна В, Ве, Мо, W. Особый интерес представляет применение монокристаллич. волокон (нитевидных кристаллов, или «усов» — whiskers), к-рые получены из различных металлов, их окислов, карбидов, нитридов и др., а также т. наз. вискеризованных волокон, т. е. волокон из различных материалов, гл. обр. углеродных, на поверхности к-рых создан слой из нитевидных кристаллов. Диаметр «усов» может достигать нескольких мкм, длина — нескольких мм; их относительное удлинение при разрыве составляет 1—2%. Монокристаллич. волокна отличаются исключительно высокими модулем упругости и прочностью при растяжении (см. табл. 3). При их использовании в сочетании с высокопрочными терморезактивными связующими (содержание наполнителя может составлять 80% и выше) получают материалы, в к-рых удается реализовать до 50—75% проч-

Таблица 3. Прочность при растяжении объемных образцов и монокристаллических волокон («усов») из нек-рых материалов [в Мн/м² (кгс/см²)]

Материал	Объемные образцы	Монокристаллич. волокна
Алюминий	560 (5600)	4,3 · 10 ⁸ (430 · 10 ⁸)
Железо	28 (280)	1,3 · 10 ⁸ (130 · 10 ⁸)
Медь	1,4 (14)	2,8 · 10 ⁸ (28 · 10 ⁸)
Карбид бора	158 (1580)	6,8 · 10 ⁸ (68 · 10 ⁸)
Кремний	35 (350)	3,8 · 10 ⁸ (38 · 10 ⁸)

ности наполнителя. Одновременно заметно возрастают теплостойкость и др. свойства материала. Применение «усов» и вискеризованных волокон ограничивается их высокой стоимостью.

Содержание волокнистых наполнителей в термопластах составляет обычно 15—40%, в реактопластах — 30—80% от массы полимерного материала. Способы приготовления наполненных композиций м. б. самыми различными. Так, в производстве *волокниста* наполнитель пропитывают связующим с последующим удалением растворителя. При получении, напр., наполненных *полиамидов* непрерывное волокно покрывают на экструдере оболочкой полимера, а затем материал дробят на гранулы. В нек-рых случаях рубленое стекловолокно целесообразно вводить в мономер до полимеризации или на промежуточной стадии синтеза полимера (напр., при осаждении поликарбоната из его р-ра в метиленхлориде). Твердые (порошкообразные) полимеры или их расплавы смешивают с наполнителями в *смесителях* различных типов. В специальных методах формования, напр. при намотке из нитей или лент, нанесение связующего на наполнитель совмещается с процессом собственного формования. См. также *Армированные пластики, Стеклопластики, Органоволокниты, Стекловолокниты*.

Наполнители в виде зерен. К этим новым Н. п. относятся: полые сферы (микробаллоны), получаемые из стекла, углерода, полимера и др.; стеклянные чешуйки и гранулы различной формы, гранулированные полимеры и др. Размеры частиц таких Н. п. могут изменяться в широких пределах: диаметр полых сфер — от 2 до 500 мкм, размер гранул может достигать нескольких мм. Наполнители этого типа придают полимерным материалам коррозионную стойкость и благодаря наличию граней изменяют их оптич. характеристики и регулируют коэфф. трения (устраняют проскальзывание). При использовании полых сфер уменьшается плотность пластмасс, улучшаются их теплоизоляционные свойства (см. также *Пластики с полыми наполнителями*).

Зернистые Н. п. смешивают с порошкообразным полимером или вводят в его расплав; при смешении и последующем гранулировании полимерного материала применяют минимальные нагрузки во избежание разрушения наполнителя (особенно микробаллонов). Потребление Н. п. в виде зерен непрерывно возрастает.

Листовые наполнители. Такие Н. п. служат основой для получения *слоистых пластиков*. К листовым Н. п. относятся бумага, ткани, шпон, холсты, сетки, пленки, маты и др. материалы, имеющие, как правило, пористую или волокнистую структуру. Материалы, полученные с такими Н. п., обладают значительной анизотропией свойств. Листовые наполнители применяют почти исключительно для наполнения терморезактивных полимеров. При получении листовых полимерных материалов эти Н. п. имеют ряд технологич. преимуществ перед др. наполнителями. Обычно Н. п. пропитывают или покрывают с одной стороны (лакируют) р-ром или расплавом связующего (см. *Продукта наполнителей*). В нек-рых случаях порошкообразный полимер наносят поверх каждого слоя наполнителя.

Жидкие наполнители. В качестве Н. п. применяют, например, воду и минеральные масла. Воду используют при получении жестких материалов на основе полиэфирных смол; минеральные масла — для сохранения слоя смазки на поверхностях трения. Пластмассы с жидкими наполнителями получают отверждением стабильных эмульсий, в которых наполнитель является дисперсной фазой, а полимер — дисперсионной средой.

Газообразные наполнители. К этим Н. п. относятся газы (CO_2 , N_2 , NH_3) и низкокипящие углеводороды (пентан, изооктан и др.), применяемые для вспенивания полимерных материалов. Углеводороды вводят обычно на стадии полимеризации или приготовления полимерной композиции, газы (или вещества, разлагающиеся при нагревании с выделением газообразных продуктов) — непосредственно при формировании изделий. Газонаполненные материалы характеризуют обычно кажущейся плотностью, к-рая может составлять 0,01—0,02 г/см³ и менее. См. также *Порообразователи, Пенопласты*.

Лит.: Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, 2 изд., М.—Л., 1966; Петров Г. С., Левин А. Н., Термореактивные смолы и пластические массы, М., 1959; Плоткин Л. Г., Шалун Г. В., Декоративные бумажно-слоистые пластики, [М.], 1968; Современные композиционные материалы, под ред. Л. Браутмана и Р. Крока, пер. с англ., М., 1970; Modern plastics encyclopedia, N. Y., 1963, 69, 70; Materials and compounding ingredients for rubber and plastics, N. Y., [1965]; Encyclopedia of polymer science and technology, v. 6, N. Y.—[a. o.], 1967, p. 740.

НАПОЛНИТЕЛИ РЕЗИН (fillers of rubbers, Füllstoffe für Kautschuk, charges des caoutchoucs) — высокодисперсные неорганич. или органич. вещества, к-рые вводят в твердый каучук или в латекс. Н. р., занимающие существенную долю общего объема резиновой смеси (чаще всего 10—25%), могут выполнять следующие основные функции: 1) изменять механические показатели резины и придавать им нек-рые специальные свойства (напр., электр. проводимость, химич. стойкость); 2) облегчать обработку резиновой смеси; 3) снижать стоимость изделий, т. к. наполнители, как правило, значительно дешевле, чем каучук. Н. р., улучшающие механич. свойства резины, наз. активными, или усиливающими, в отличие от инертных наполнителей (разбавителей), к-рые не изменяют или в нек-рых случаях даже несколько ухудшают свойства резины.

Активными и Н. р. служат сажа, синтетич. двуокись кремния (часто наз. «белой сажей») и силикаты металлов, нек-рые органич. продукты (синтетич. полимеры, лигнин). Важнейший и наиболее распространенный Н. р. — сажа. Активные Н. р. повышают модуль резины, их прочность при растяжении, сопротивление раздиру и износостойкость. Напр., при введении сажи в смесь на основе бутадиев-стирольного каучука прочность вулканизата при растяжении увеличивается в 10 и более раз. Активные Н. р. сильно влияют также и на *пласто-эластические свойства* резиновых смесей.

К инертным Н. р. относятся гл. обр. различные неорганич. продукты природного происхождения: мел, каолин и др. Эти же наполнители применяют в производстве пластмасс и лакокрасочных материалов. Подробно о них см. *Наполнители пластмасс, Наполнители лакокрасочных материалов*.

Сажа

Сажа — высокодисперсный углеродный материал, образующийся при неполном сгорании или термич. разложении углеводородов, к-рые содержатся в природном или промышленном газе и в жидких продуктах (маслах) нефтяного или каменноугольного происхождения. Пром-сть производит сажу с различными свойствами, что позволяет выбрать для каждого резинового изделия наиболее пригодный тип.

Классификация. По способу производства сажи делят на три группы: канальные, печные и термические. Каждая группа включает несколько типов (марок) сажи.

Канальные (диффузионные) сажи получают при неполном сгорании природного газа или его смеси с маслом (напр., антраценовым) в т. наз. горелочных камерах, снабженных щелевыми горелками. Внутри камер расположены охлаждаемые поверхности (каналы), на к-рых сажа осаждается из диффузионного пламени.

Печные сажи получают при неполном сжигании масла, природного газа или их смеси в факеле, создаваемом специальным устройством в реакторах (печах). Сажа в виде аэрозоля выносится из реактора продуктами горения и охлаждается водой.

Термические сажи получают в специальных генераторах при термич. разложении природного газа или ацетилена без доступа воздуха.

Согласно классификации, принятой в СССР (табл. 1), в обозначении марки сажи первая буква указывает на способ производства сажи (Д — диффузион-

Таблица 1. Обозначения приблизительно эквивалентных типов (марок) сажи, вырабатываемых в СССР и за рубежом

Обозначения отечественных марок	Обозначения зарубежных марок		Обозначения отечественных марок	Обозначения зарубежных марок	
	Распространенные	Рекомендованные ASTM		Распространенные	Рекомендованные ASTM
ДГ-100	Канальные из газа	MPC, EPC	PEF	N 550	
			—	—	
			—	—	
			—	—	
ДМГ-80	Канальные из смешанного сырья	—	Печные из газа и смешанного сырья		
			—	—	
ПМ-130 ПМ-100В ПМ-100 ПМ-100Н ПМ-75В ПМ-75 ПМ-75Н	Печные из жидкого сырья	SAF ISAF-HS ISAF ISAF-LS HAF-HS HAF HAF-LS	N 110	—	
			N 242	—	
			N 220	—	
			N 219	—	
			N 347	—	
			N 330	—	
			N 326	—	
			—	—	
			—	—	
			—	—	
ТГ-10	Термические из газа	—	GPF	N 660	
			SRF	N 770	
ТА*	—	—	FT, MT	N 880—	
			Acet	N 990	

* ТА (термич. ацетиленовая) — обозначение сажи с различной уд. поверхностью, получаемой из ацетилена.

ная, П — печная, Т — термическая), следующие одна или две буквы — на вид сырья (Г — газ, М — масло, МГ — смесь масла с газом). Числа после букв соответствуют значению уд. геометр. поверхности (см. ниже). Последние буквы указывают на степень структурности (см. ниже) сажи (В — высокая, Н — низкая); отсутствие этих букв означает, что сажа имеет нормальную структурность.

По классификации США, к-рой пользуются во многих странах, первые две буквы в обозначении типа сажи (см. табл. 1) указывают на свойства, к-рые сажа придает резинам [напр., HA (high abrasion) — высокая износостойкость] или резиновым смесям [напр., EP (easy processing) — легкая обрабатываемость], а третья буква — на способ ее производства [C (channel) — канальная, F (furnace) — печная, T (thermal) — термическая]. Буквы HS и LS в обозначении нек-рых саж указывают на их структурность: в первом случае — высокую (high structure), во втором — низкую (low structure).

В 70-х гг. начали применять также классификацию ASTM, согласно к-рой сажу подразделяют на типы в зависимости от ее влияния на скорость вулканизации: N (normal) — нормальная, S (slowly) — замедленная. Приводимая в обозначении первая цифра представ-

ляет собой порядковый номер в таблице, в к-рой сажи расположены по возрастанию диаметра их частиц [напр., саже типа SAF (диаметр частиц 11—19 нм) присвоен номер 1, саже типа HAF (26—30 нм) — номер 3]; две другие цифры косвенно характеризуют структурность сажи; напр., низкоструктурной саже HAF-LS присвоен индекс 26, высокоструктурной HAF-HS — индекс 47.

Строение. По степени кристалличности сажа занимает промежуточное положение между кристаллич. графитом и аморфным углеродом; ее часто называют турбоэстратической (неупорядоченно-слоевой) формой углерода. Частицы сажи, имеющие приблизительно сферич. форму и связанные между собой в первичные агрегаты, состоят из параллельно-слоевых пакетов (кристаллитов), образованных обломками графитовых плоскостей (слоев), беспорядочно расположенных вокруг общей для всех слоев нормали. Слои кристаллитов сажи образованы правильными спаянными шестиугольниками (гексагонами), в вершинах к-рых на расстоянии 0,142 нм (1,42 Å) друг от друга находятся атомы углерода. Кристаллиты упакованы в частице сажи беспорядочно; степень упорядоченности в их расположении увеличивается в направлении от центра частицы к ее поверхности.

Расстояние между слоями в кристаллите сажи значительно больше, чем в кристалле графита [соответственно 0,345—0,370 и 0,335 нм (3,45—3,70 и 3,35 Å)]. Кристаллиты большинства типов сажи состоят из 3—5 слоев, ацетиленовой сажи — из 6—8 слоев. Их размеры вдоль плоскости слоя 1,5—3,0 нм (15—30 Å), перпендикулярно плоскости слоя 1—2 нм (10—20 Å). Среднее число кристаллитов в частице колеблется от 1600 для наиболее дисперсных до $5,4 \cdot 10^6$ для наименее дисперсных (термических) саж.

Наряду с кристаллитами в частице сажи имеются единичные слои и не входящий в структуру слоя или кристаллита так наз. неорганизованный углерод (гл. обр. в виде углеводородных цепей, связанных с краевыми атомами кристаллитов и единичных слоев). Неполная валентная насыщенность краевых углеродных атомов обуславливает связь кристаллитов непосредственно друг с другом или через боковые углеводородные цепи. Краевые атомы поверхностного слоя частицы сажи являются активными центрами, в частности центрами окислительных процессов, приводящих к образованию на поверхности частиц различных химич. групп. Нагревание сажи при темп-ре ок. 3000 °С (графитирование) ослабляет связи между кристаллитами, увеличивая их подвижность. При этом мелкие кристаллиты срастаются в более крупные, повышается степень упорядоченности в их расположении и уничтожаются поверхностные химич. группы и активные центры. Графитированная сажа уже не является активным наполнителем и по свойствам приближается к графитовому порошку.

Элементарный состав. Кроме углерода, сажа содержит (табл. 2) водород, серу, к-рые переходят в сажу из сырья и распределены по всему объему частицы, кислород, к-рый связывается с сажей при ее окислении, концентрируясь преимущественно в поверхностном слое частицы, а также минеральные вещества, к-рые могут попадать в сажу при охлаждении саже-газовой смеси промышленной водой.

Свойства. Усиливающее действие сажи на каучук определяется в основном след. ее свойствами: 1) дисперсностью, к-рая характеризуется величиной частиц сажи, ее уд. поверхностью и так наз. уд. числом частиц; 2) шероховатостью; 3) структурностью; 4) уд. активностью (энергией поверхности).

Величина частиц. Поскольку промышленная сажа состоит из частиц разных размеров, для характеристики их диаметра пользуются тремя сред-

Таблица 2. Элементарный состав сажи наиболее распространенных типов (% по массе)

Тип сажи	C	H	S	O	Минеральный остаток
ДГ-100 . . .	94,8	0,9	<0,1	4,3	<0,1
ДМГ-80 . . .	94,7	0,9	0,6	3,8	<0,1
ПМ-75 . . .	97,3	0,5	0,8	1,2	<0,2
ПМ-50 . . .	98,6	0,4	0,4	0,4	0,2
ПГМ-33 . . .	98,9	0,4	<0,1	0,6	0,1
ПМ-30В . . .	98,4	0,7	0,4	0,3	0,2
ПМ-15 . . .	99,0	0,5	0,3	0,1	0,1
ТГ-10 . . .	99,3	0,5	<0,1	0,1	0,1

ними значениями: среднеарифметическим D_a (табл. 3), среднеповерхностным D_{Π} и среднечастичным $D_{\text{ч}}$:

$$D_a = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i} \quad D_{\Pi} = \frac{\sum n_i D_i^3}{\sum n_i D_i^2} \quad D_{\text{ч}} = \sqrt[3]{\frac{\sum n_i D_i^3}{\sum n_i}}$$

где n_i — число частиц с диаметром D_i . Значения D_i обычно определяют методом электронной микроскопии и измеряют в нм, мкм или Å (1 нм = 10 Å). Удельная поверхность определяется суммой поверхностей частиц, приходящихся на единицу массы сажи. Различают геометрическую (S_{Γ}) и адсорбционную (S_a) уд. поверхность:

$$S_{\Gamma} = \frac{6}{\rho D_{\Pi}} \quad S_a = A_m N_0 \omega_m$$

где ρ — плотность сажи, кг/м³ (г/см³); A_m — количество вещества, адсорбированного единицей массы сажи в виде плотного мономолекулярного слоя, моль/кг (моль/г); N_0 — число Авогадро, моль⁻¹; ω_m — площадь, занимаемая одной молекулой вещества, адсорбированного на поверхности сажи, м² (см²); S_{Γ} и S_a имеют размерность м²/кг (см²/г).

Удельное число частиц N , определяемое числом частиц в единице массы сажи в кг⁻¹ (или г⁻¹), подсчитывают по ф-ле:

$$N = \frac{6}{\pi \rho D^3 \text{ч}}$$

С увеличением уд. поверхности сажи, а также ее уд. активности (см. ниже) повышаются прочность при растяжении, сопротивление раздиру и износостойкость резины, уменьшается их эластичность и возрастает теплообразование при многократных деформациях.

Высокодисперсные сажи имеют малую насыщенную массу, что затрудняет их транспортировку и введение в резиновую смесь. Поэтому такие сажи после их получения подвергают гранулированию или уплотнению.

Шероховатость. Выходя из реакционной зоны, сажевые частицы (преимущественно их активные центры) могут подвергаться действию кислорода воздуха, в результате чего поверхность частиц сажи становится шероховатой. Уд. адсорбционная поверхность такой сажи больше, чем уд. геометрическая. Отношение S_a/S_{Γ} наз. коэфф. шероховатости (см. табл. 3). Шероховатость присуща гл. обр. канальной саже, при получении к-рой поверхность частиц может подвергаться действию кислорода при достаточно высокой темп-ре (>100 °С).

«Шероховатые» сажи труднее, чем «нешероховатые», распределяются в резиновых смесях. Кроме того, такие сажи могут замедлять вулканизацию вследствие адсорбции компонентов вулканизирующих систем в углублениях на поверхности частиц.

Структурность — свойство сажи, обусловленное наличием в ней первичных агрегатов различных размеров и формы, образующихся в реакционной зоне в результате столкновения и дальнейшего совместного роста частиц. Возникновение между частицами сажи химич. связей углерод — углерод обуславливает высо-

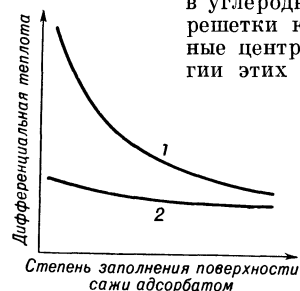
кую прочность первичных агрегатов. Особенно благоприятны для образования агрегатов условия печного процесса при использовании жидкого сырья.

Структурность сажи характеризуют так наз. «масляным числом» (см. табл. 3) — объемом (в мл) или массой (в г) дибутилфталата или льняного масла, адсорбированного 1 г (или 100 г) сажи при ее легком растирании с этими веществами до образования «лепешки».

Сажи с высокой структурностью быстрее и лучше, чем низкоструктурные, распределяются в резиновой смеси при ее изготовлении, улучшают обрабатываемость смеси при ее каландровании и шприцевании, снижают усадку, повышают модуль резин, но уменьшают их эластичность и сопротивление разрастанию трещин. Крупные первичные агрегаты затрудняют гранулирование сажи.

Первичные агрегаты, соприкасаясь, образуют менее прочные вторичные; прочность последних повышается с увеличением шероховатости частиц сажи. При достаточно высоком содержании сажи в резиновой смеси вторичные агрегаты могут образовывать сетчатую сажевую структуру, обуславливающую электрическую проводимость резин. Наибольшая электрическая проводимость характерна для резин, содержащих ацетиленовую сажу.

Удельная активность сажи (средняя активность, или энергия, 1 м^2 поверхности) зависит от концентрации и типа активных центров и химич. групп на поверхности ее частиц. Ребра и углы кристаллитов, инородные атомы и группы (в том числе возникающие в результате окисления), внедренные в углеродный скелет, и др. искажения решетки кристаллита образуют активные центры поверхности. Мерой энергии этих центров может служить диф-



Типичные кривые зависимости дифференциальных теплот адсорбции низкомолекулярного углеводорода от степени заполнения поверхности сажи: 1 — активная сажа с неоднородным распределением энергии поверхности; 2 — неактивная сажа (графитированная) с практически однородным распределением энергии поверхности.

ференциальная теплота адсорбции, к-рая выделяется при постепенном заполнении поверхности сажи низкомолекулярным углеводородом (адсорбатом). Взаимодействие первых порций адсорбата с наиболее активными центрами сопровождается выделением наибольших теплот адсорбции. По мере заполнения поверхности сажи адсорбатом значения теплот адсорбции уменьшаются. На участках поверхности сажи, занятых «нормальными» слоями, теплоты адсорбции мало отличаются от теп-

лот конденсации адсорбата в данных условиях. По значениям дифференциальных теплот адсорбции и по форме кривой их зависимости от степени заполнения поверхности сажи молекулами адсорбата (рисунок) можно судить об уровне энергии активных центров и их распределении по поверхности частиц сажи. Как правило, удельная активность сажи возрастает с повышением ее дисперсности. Так, средние значения теплот адсорбции бутена-1 при заполнении 5% поверхности сажи типа ПМ-100, ПМ-75 и ПМ-50 составляют соответственно 42; 38,5 и 33,9 кДж/моль (10; 9,2 и 8,1 ккал/моль).

На поверхности сажи имеются свободные (неспаренные) электроны, к-рые только частично связаны с активными центрами. Обнаруженные на поверхности сажи гидроксильные (фенольные) и карбонильные (хинонные) группы образуются на ранних стадиях окисления; более глубокое окисление ведет к образованию лактонных и карбоксильных групп, последующая декарбоксиляция обуславливает шероховатость сажи. Наличие в саже карбоксильных групп понижает pH ее водной суспензии (см. табл. 3), что влечет за собой замедление вулканизации резиновых смесей.

Применение. Сажу применяют в производстве большинства резиновых изделий. Выбор типа сажи и степени наполнения определяется ее влиянием на свойства резиновой смеси и условиями эксплуатации готового изделия.

Ассортимент углеродных саж претерпел существенные изменения после второй мировой войны. В предвоенные и военные годы единственной активной сажой для резины была канальная, изготавливаемая из природного газа; в 1942 объем производства этой сажи в США составлял 90% от общего выпуска сажи. После войны наметились след. основные тенденции.

1. Природный газ вытесняется жидким сырьем, гл. обр. нефтяного происхождения, что обеспечивает организацию производства сажи в странах, не имеющих собственных источников газа. Дешевизна и легкая транспортабельность жидкого сырья обуславливает перевод производства сажи на это сырье и в богатых газом странах.

2. Широко внедряется печной способ производства сажи, позволяющий на одном типовом технологич. оборудовании, при изменении параметров процесса, производить сажу с различными свойствами. Благодаря применению печных саж из жидкого сырья стало возможным освоение новых синтетич. каучуков, в частности стереорегулярных бутадиеновых (см. *Бутадиеновые каучуки*).

В 1971 производство сажи в капиталистич. странах составляло (в тыс. т): США — 1372, Япония — 288, Великобритания — 283, ФРГ — 281, Франция — 176, Италия — 123, Нидерланды — 110.

Таблица 3. Свойства сажи наиболее распространенных типов

Тип сажи	Среднеарифметич. диаметр частиц D_a , $\mu\text{м}$	Уд. геометрич. поверхность S_g , $\text{м}^2/\text{кг}$ ($\text{м}^2/\text{г}$)	Уд. адсорбционная поверхность, S_a , $\text{м}^2/\text{кг}$ ($\text{м}^2/\text{г}$)	Коефф. шероховатости S_g/S_a	Плотность*, $\text{г}/\text{см}^3$	Масляное число, $\mu\text{л}/\text{кг}$, или $\text{мл}/\text{г}$	Насыпная масса, $\text{г}/\text{см}^3$		Объемное число, $\text{м}^3/\text{кг}$ ($\text{см}^3/\text{г}$)		pH водной суспензии
							до гранулирования	после гранулирования	до гранулирования	после гранулирования	
ДГ-100	30	100·10 ³ (100)	130·10 ³ (130)	1,30	1,80	0,8	0,060	0,32	0,0165 (16,5)	0,0031 (3,1)	4,0
ДМГ-80	34	80·10 ³ (80)	90·10 ³ (90)	1,12	1,76	0,9	0,057	0,31	0,0175 (17,5)	0,0032 (3,2)	4,5
ПМ-75	35	75·10 ³ (75)	73·10 ³ (73)	0,97	1,86	1,0	0,061	0,36	0,0165 (16,5)	0,0028 (2,8)	8,0
ПМ-50	48	50·10 ³ (50)	40·10 ³ (40)	0,80	1,87	1,05	0,067	0,30	0,015 (15)	0,0033 (3,3)	8,0
ПГМ-33	70	33·10 ³ (33)	33·10 ³ (33)	1,00	1,88	0,7	0,144	0,45	0,007 (7)	0,0022 (2,2)	8,5
ПМ-30В	81	30·10 ³ (30)	27·10 ³ (27)	0,90	1,82	1,1	0,067	—	0,015 (15)	—	8,5
ПМ-15	130	15·10 ³ (15)	12·10 ³ (12)	0,82	1,82	0,95	0,095	—	0,0105 (10,5)	—	8,5
ТГ-10	210	10·10 ³ (10)	11·10 ³ (11)	1,10	1,90	0,25	0,285	—	0,0035 (3,5)	—	7,5

* В этаноле.

Двуокиси кремния и силикаты металлов

Высокодисперсные двуокиси кремния и силикаты металлов (гл. обр. Al и Ca) образуют группу синтетич. светлых активных минеральных наполнителей. Процессы производства этих Н. р. делят на пирогенетические (напр., получение высокодисперсной SiO₂ разложением галогенидов кремния в среде перегретого водяного пара при темп-ре выше 1000 °С) и так наз. «мокрые» (напр., осаждение силиката кальция при взаимодействии водных р-ров CaCl₂ и Na₂SiO₃).

Таблица 4. Химический состав и свойства высокодисперсных двуокиси кремния и силикатов металлов нек-рых типов

Наполнитель		Содержание, %		Потери при прокаливании, %	Среднеарифметич. диаметр частиц D ₅₀ , нм	Уд. адсорбционная поверхность S _а , м ² /кг [м ² /г]	Плотность, г/см ³	Масляное число ^{***} , г/г	рН водной суспензии
Фирменное название	Обозначение типа*	SiO ₂	CaO						
Двуокись кремния									
Аэросил	PP-SiO ₂ -ER	99,3—99,8	—	—	5—40	(175—380)·10 ³ [175—380]	2,36	—	4,0
Кабосил	PP-SiO ₂ -ER	99,0	—	1,0	8—15	(200—300)·10 ³ [200—300]	2,10	1,5—2,0	3,9
Хайсил	WP-SiO ₂ -SR	87,5	0,75	10,0	22	150·10 ³ [150]	2,00	1,45	6,9
Ультрасил	WP-SiO ₂ -SR	87,0	—	11,0	15—28	(120—234)·10 ³ [120—234]	1,90—1,95	2,4	5,5—7,0
Дуросил	WP-SiO ₂ -HR	84,0	—	12,0	20	—	2,10	—	7,0
Силикаты металлов									
Силтег	WP-Al/SiO ₂ -HR	72,0—74,0	7,0—8,0***	11,0—13,0	30—35	(55—130)·10 ³ [55—130]	1,95—2,00	—	10,5—11,0
Калсил	WP-Ca/SiO ₂ -MR	65,0—70,0	11,0—19,0	15,0—17,0	10—40	—	1,95—2,05	1,5	10,0
Силен	WP-Ca/SiO ₂ -MR	65,0	20,0	12,0—14,5	30	87·10 ³ [87]	2,10	1,0	9,8

* PP и WP — наполнители, получаемые соответственно пирогенетич. и «мокрым» способами; ER — наполнитель чрезвычайно высокоусиливающий, SR — сверхвысокоусиливающий; HR — высокоусиливающий, MR — среднеусиливающий. ** Определено по абсорбции льняного масла. *** Содержание Al₂O₃.

Свойства SiO₂ и силикатов металлов определяются в основном теми же показателями (табл. 4), что и для сажи. По усиливающему действию эти Н. р. практически не уступают активным углеродным сажам; особенно эффективно их влияние на сопротивление резин раздиру и старению.

Высокодисперсные SiO₂ и силикаты металлов применяют гл. обр. в производстве белой и цветной резиновой обуви (для изготовления подошв и каблучков с высокой износостойкостью) и др. изделий народного потребления, а также для изготовления кабельных и электроизоляционных резин. Высокодисперсную SiO₂ в смеси с углеродной сажой иногда применяют в производстве шин и нек-рых других изделий.

Органические наполнители

К этой группе Н. р. относятся синтетич. смолы (феноло-, анилино-, меламино- и мочевино-формальдегидные), структурированные продукты полимеризации стирола или его производных (так наз. виниловые наполнители), а также *лигнин*, выделенный из черного щелока (продукта сульфатной обработки древесины), — порошок с плотн. 1,3 г/см³, содержащий ок. 1,5% серы. При использовании органич. Н. р. эффект усиления достигается при их введении в латекс; нек-рые синтетич. смолы получают непосредственно в латексе. См. также *Наполненные каучуки*.

Лит.: Зуев В. П., Михайлов В. В., Производство сажи, 3 изд., М., 1970; Производство и свойства углеродных сажи, под ред. В. Ф. Суrowикина, вып. 1, Омск, 1972; Печковская К. А., Сажа как усилитель каучука, М., 1968; Усиление эластомеров, под ред. Дж. Крауса, пер. с англ., М., 1968; Справочник резинщика, Материалы резинового производства, М., 1971. К. А. Печковская.

НАПЫЛЕНИЕ (spraying, Aufspritzen, pulvérisation) — способ нанесения порошкообразных или жидких поли-

меров (или композиций на их основе) на поверхность детали или формы, используемый для получения покрытий различного назначения, а также в производстве нек-рых изделий. Для напыления могут быть использованы практически все полимеры; композиции на их основе могут содержать наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, отвердители, порообразователи и др. ингредиенты.

В данной статье описаны промышленные способы Н. твердых порошкообразных композиций, основой

к-рых могут служить полиэтилен, сополимеры этилена с винилацетатом, поливинилбутираль, эфиры целлюлозы, фторопласты, поликарбонаты, полиакрилаты, эпоксидные смолы, полиамиды, пентапласт и др. (см. *Порошковые краски*). Н. осуществляется под действием сил электрич. поля, а также пневматических или механических сил.

Сущность способа напыления в электрическом поле заключается в том, что распыленным частицам порошка [обычно с уд. объемным электр. сопротивлением 10⁸—10¹² ом·м (10¹⁰—10¹⁴ ом·см)] и заземленному изделию сообщают заряды противоположного знака (порошок заряжают, как правило, отрицательно). Для распыления применяют заряжающую распылительную головку или ручной пистолет. Практич. применение нашли два способа зарядки частиц — контактный и ионный. В первом случае частица приобретает заряд в результате контакта с металлич. электродом, соединенным с источником высокого напряжения. При ионной зарядке с источником высокого напряжения соединяются тонкие металлич. электроды, к-рые коронируют и создают в воздухе поток ионов. Последние, оседая на частицах, сообщают им заряд. Существуют также устройства, в к-рых сочетаются контактная и ионная зарядка. Слой полимерного материала образуется в результате осаждения частиц порошка на поверхности противоположно заряженного изделия и их последующего сплавления (для этого изделие помещают в печь).

Процесс осуществляют обычно в камере с конвейером, на к-ром размещают детали. Источником высокого напряжения служат роторные электростатич. генераторы или трансформаторы с выпрямителями (частота 10—20 кгц), обеспечивающие напряжение 50—120 кв и силу тока 100—250 ма. В случае контактной зарядки

(рис. 1, а) порошок подается воздухом по винтовым каналам головки к острой заряжающей кромке, соединенной с источником высокого напряжения (при прохождении порошка по винтовым каналам развивается центробежная сила, обеспечивающая контакт частиц с головкой). Около острой кромки напряженность электрич. поля наибольшая, и поэтому частица порошка приобретает максимальный заряд. При ионной зарядке (рис. 1, б) порошок подается воздухом к головке с коронирующими иглой и кольцом.

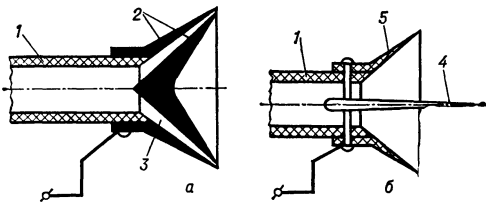


Рис. 1. Схемы головок для контактной (а) и ионной (б) зарядки порошковой краски: 1 — корпус; 2 — металл. заряжающая головка; 3 — винтовые каналы; 4 — металл. коронирующая игла; 5 — кольцо.

Способом Н. в электрич. поле можно наносить порошковые материалы на тонкостенные изделия, напр. из фольги, что трудно осуществить при использовании др. способов, и получать покрытия толщиной от 10—20 мкм до ~ 1,0 мм. Недостаток способа — трудность получения покрытия в углубленных местах изделия из-за уменьшения в этих местах напряженности электрич. поля. Применением для Н. камер непрерывного действия, внутри к-рых установлены вентиляторы, поддерживающие непрерывную циркуляцию порошка, удается получить равномерное покрытие на изделиях сложной конфигурации и ускорить процесс Н.

Способ Н. в электрич. поле получил в пром-сти наибольшее распространение. Это обусловлено возможностью его автоматизации, а также минимальными потерями порошкового материала.

При использовании способа напыления в псевдооживленном слое порошка деталь, предварительно нагретую на 50—150 °С выше темп-ры плавления полимера (в зависимости от ее теплоемкости и массы), помещают на несколько секунд в емкость с порошком, находящимся во взвешенном состоянии. При соприкосновении с поверхностью детали порошок нагревается, прилипает к ней и сплавляется. Окончательное сплавление нанесенного слоя происходит в печи.

Псевдооживление порошка м. б. достигнуто с помощью воздуха (или др. газа) или вибрации, а также при их одновременном действии. Выбор метода определяется способностью порошка к псевдооживлению. При воздушном псевдооживлении («вихревой» метод) используют емкость с расположенной в ее нижней части пористой перегородкой, на которую помещают порошок, а снизу подают под давлением воздух, создающий псевдооживленный (взвешенный) слой порошка, объем которого превышает объем исходного слоя в 1,4—1,7 раза.

Пористые перегородки изготовляют из войлока толщиной 25—35 мм, 3—4 слоев стеклоткани, а также из др. материалов с размером пор 40—150 мкм при пористости ~ 50%. Давление воздуха под перегородкой составляет 0,2—0,4 Мн/м² (2—4 кгс/см²), его скорость в емкости — 3—5 м/сек (скорость тем больше, чем крупнее частицы порошка). Метод пригоден для порошков, к-рые легко переходят в псевдооживленное состояние, напр. для поливинилбутиральных. Если псевдооживление затруднено (напр., в случае полиэтиленовых порошков), то используют вибрационный или вибро-вихревой метод. В первом случае псевдоожив-

ление происходит в результате вибрации (частота 50—100 гц, амплитуда 1—3 мм) всей емкости или только ее дна. Вибро-вихревой метод, представляющий собой сочетание вибрационного и вихревого, позволяет увеличить объем порошка в 2—2,7 раза.

Способ Н. в псевдооживленном слое широко распространен в пром-сти. Это объясняется простотой оборудования и технологии, а также вполне удовлетворительным качеством покрытий. Недостатки способа — трудность получения слоев равномерной толщины на деталях сложной конфигурации, сепарация частиц псевдооживленного порошка по размерам, охлаждение нагретой детали струей воздуха. В связи с тем, что максимальная толщина псевдооживленного слоя составляет ~ 15 см, способ применяют при Н. порошков на сравнительно малогабаритные изделия.

В усовершенствованных комбинированных способах Н., напр. э л е к т р о в и х р е в о м, псевдооживление порошка совмещается с его ионной зарядкой (рис. 2): псевдооживленный порошок заряжается от коронирующей сетки и осаждается на заземленной детали. При этом получается значительно более равномерный слой

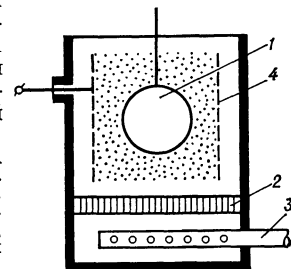
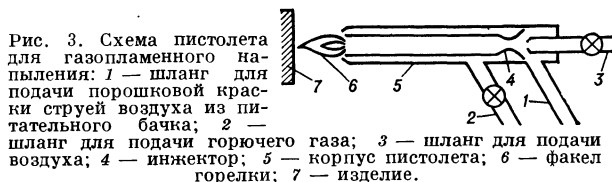


Рис. 2. Схема ванны для «вихревого» напыления с ионной зарядкой порошковой краски: 1 — деталь; 2 — пористая перегородка; 3 — труба для подачи газа; 4 — коронирующая проволочная сетка.

и ускоряется процесс. Для Н. могут быть также использованы ванны с игольчатым электродом, в к-рых как псевдооживление порошка, так и его перенос на заземленное изделие осуществляются под действием сил электрич. поля.

При газопламенном напылении струя воздуха со взвешенными в ней частицами порошка выбрасывается из сопла распылительного пистолета и проходит сквозь пламя газовой горелки автогенного типа, смонтированной вместе с пистолетом (рис. 3). К пистолету по одному шлангу струей воздуха подается из питательного бачка порошок, по второму шлангу — горючий газ (напр., ацетилен), по третьему — воздух. Под действием тепла горелки порошок нагревается до темп-ры размягчения полимера, а на поверхности детали сплавляется, образуя сплошной слой (обычно



0,1—3 мм). Продолжительность контакта порошка с горючим газом (темп-ра ок. 1500 °С) — доли секунды, и поэтому значительная деструкция полимера, как правило, не происходит.

Струя, выходящая из горелки, должна быть направлена перпендикулярно покрываемой поверхности, т. к. при этом достигается бльшая равномерность нанесенного слоя. Для лучшей адгезии покрытия поверхность изделия перед Н. прогревают горелкой. Недостатки способа — малая производительность (3—5 м²/ч); неравномерная толщина слоя; большие потери краски, к-рая сгорает или не попадает на изделие; коробление тонких материалов, напр. листов, при их прогреве; невозможность Н. порошка на изделия большой тол-

щины из-за трудности их прогрева. Способ газопламенного Н. применяют в ремонтном деле, напр. при заделке дефектов покрытий или раковин в металле, облицовке сварных швов, а также при нанесении покрытий на крупные металлы. конструкции.

Разновидность газопламенного Н. — **плазменное напыление**. Способ состоит в нагревании порошка плазмой (ионизированным инертным газом — аргон, гелием, азотом) с темп-рой 15 000—30 000 °С, образующейся в пламени вольтовой дуги. Порошок инжектируется в пламя также с помощью инертного газа. Несмотря на высокую темп-ру, полимер не разрушается, т. к. находится в инертной среде, а продолжительность его контакта с плазмой составляет доли секунды. Этим способом можно наносить порошки на основе любых полимеров, в том числе и с высокой темп-рой плавления.

При струйном напылении порошковый материал наносит на предварительно нагретое изделие из специальных пневматических распылителей — ручных или механических. Способ отличается простой, сравнительно большой производительностью и позволяет получать покрытия хорошего качества. Однако его широкое использование ограничивается необходимостью предварительного нагрева изделия.

При получении покрытий порошок наносят на поверхность, к-рую предварительно очищают и обезжиривают теми же методами, что и при получении лакокрасочных покрытий; в частности, металлы часто подвергают пескоструйной обработке и обезжириванию органич. растворителями. После образования покрытия изделие охлаждают в воде, в маслах или на воздухе. Скорость процесса и охлаждающая среда влияют на адгезию и механич. свойства пленок. Так, медленное охлаждение покрытий на основе аморфных полимеров, особенно в средах, пластифицирующих полимер, уменьшает внутреннее напряжения в пленке и повышает ее адгезию к подложке. Улучшение свойств покрытий на основе кристаллич. полимеров достигается их быстрым охлаждением (закалкой), приводящим к уменьшению структурной упорядоченности в пленке. Покрытия, получаемые напылением, контролируют теми же методами и приборами, что и лакокрасочные (см. *Испытания лакокрасочных материалов и покрытий*).

Н. имеет ряд преимуществ перед нанесением лакокрасочных покрытий: можно использовать более широкий ассортимент полимеров и, следовательно, получать покрытия с самыми разнообразными свойствами; нет необходимости в применении растворителей, что важно не только с экономич., но и с санитарно-гигиенич. точки зрения (выброс горячих газов из нагревательных устройств в атмосферу уменьшается в несколько раз); при использовании усовершенствованных способов Н. процесс сопровождается минимальными потерями порошка и м. б. легко автоматизирован. Технико-экономич. эффективность Н. обусловлена повышением сроков службы изделий, защищенных покрытием, а также экономией цветных металлов и нержавеющей сталей (вместо изделий из этих материалов можно применять изделия из углеродистых сталей, защищенных покрытием). Трудоемкость Н. ниже трудоемкости нанесения гальванич. и лакокрасочных покрытий соответственно в 5—10 и 2—3 раза. Однако производительность механизированных способов нанесения лакокрасочных покрытий выше, а их декоративные свойства лучше, чем у покрытий, получаемых напылением.

Описанными выше способами можно также изготавливать полые тонкостенные изделия (например, емкости), сплавляя заготовки, полученные напылением порошкового материала на поверхность формы. Особенно перспективно применение Н. для производства изделий из полимеров с высокой темп-рой плавления. При Н. в электрич. поле высокого напряжения порошок

равномерно распределяется по форме, образуя плотные заготовки, к-рые прочно фиксируются на стенках формы. Необходимая толщина стенки изделия достигается напылением нескольких слоев порошка, повышением темп-ры формы или изменением напряженности электрич. поля. Частично сплавленную заготовку подвергают дополнительной термообработке.

Формы изготовляют из легко вытравляемого металла (напр., алюминия), растворимой соли (напр., NaNO_3) или из стекла, к-рое растрескивается при быстром охлаждении формы с нанесенным слоем после его сплавления. Эффективность процесса в случае Н. порошка на стекляную форму повышается при использовании заземленного экрана, расположенного на внутренней поверхности формы.

Показатели механич. свойств и монолитности стенки изделий (напр., из фторопластов), полученных Н. в электрич. поле и последующим сплавлением заготовок, на 20—40% выше, чем соответствующие показатели таких же изделий, изготовленных литьем под давлением или экструзией.

При использовании способа напыления концентрация распыленных порошков в производственных помещениях не должна превышать допустимые нормы. Помимо вредного влияния на здоровье работающих, превышение норм запыленности может приводить к пожарам, т. к. смеси распыленных порошков с воздухом (аэродисперсии) взрывоопасны. Поэтому при Н. необходимы механизация и автоматизация технологич. процесса, дистанционный контроль и управление, полная герметизация оборудования и очистка выбрасываемого воздуха. При движении аэродисперсии по трубопроводам следует соблюдать правила защиты от возникающего в этих условиях статич. электричества, в частности при Н. в электрич. поле применять источники питания с небольшой силой тока (до 150—200 мка).

Н. нашло практич. применение в промышленности в 50-е гг. В 1972 в промышленно развитых странах Западной Европы этим способом получали ок. 14% защитных покрытий. По прогнозам зарубежных специалистов доля покрытий, получаемых напылением, к 1980 достигнет 30—50%, а в том случае, если этот способ найдет применение при наружной отделке автомобилей, то и 60—70%.

Лит.: Генель С. В. [и др.], Применение полимерных материалов в качестве покрытий, М., 1968; Яковлев А. Д., Здор В. Ф., Каплан В. И., Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе, Л., 1971; Полякова К. К., Пайма В. И., Технология и оборудование для нанесения порошковых полимерных покрытий, М., 1972.

Е. В. Моисеев, А. А. Черников.

НАТРИЙ-БУТАДИЕНОВЫЙ КАУЧУК — см. *Бутадиеновые каучуки*.

НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК — см. *Каучук натуральный*.

НЕОБРАСТАЮЩИЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ (antifouling paints coatings, Antifoulinganstrichüberzüge, revêtements de peintures et vernis antisallantes) — покрытия, предотвращающие обрастание подводной части судов и гидротехнич. сооружений морскими организмами (т. наз. обрастателями). Н. л. п. представляют собой многослойную систему, состоящую из грунта, 3—4 слоев антикоррозионной и 1—2 слоев «необрастающей» краски. В состав последней, кроме *пленкообразующих веществ*, растворителей, нейтральных пигментов и пластификаторов, вводят яды — преимущественно окислы меди, цинка и др. металлов, а также органич. соединения олова [напр., *бис*-(трибутилолово)-окись], мышьяка (напр., хлорфеноксарсин), ртути, свинца (напр., трифенилацетат свинца), производные триазина, хиноксалина и др.

Эффективность защитного действия Н. л. п. зависит от скорости выщелачивания яда из покрытия, а также

от его способности проникать через оболочку личинок обрастателей. Скорость выщелачивания ядов из Н. л. п. зависит от вида пленкообразующего вещества, а также от объемной концентрации яда в покрытии. При контакте с морской водой из Н. л. п. может постепенно выщелачиваться только яд или одновременно яд и пленкообразующее.

Использование для изготовления «необрастающих» красок синтетич. полимеров вместо ранее применявшихся масляно-смоляных пленкообразующих позволило получить быстро сохнущие Н. л. п. с высокой концентрацией яда. Эти краски можно наносить при температурах ниже 0 °С.

Наиболее часто «необрастающие» краски готовят на основе перхлорвинилового смолы, сополимера винилхлорида с винилацетатом, хлоркаучука, полиизобутилена, политрибутилово-метакрилата. Скорость выщелачивания яда из красок можно регулировать добавлением канифоли, к-рая постепенно растворяется в морской воде, имеющей слабощелочную реакцию (рН 8,1). Растворителями и разбавителями для таких красок служат ксилол, сольвент-нафта, ацетон, бутилацетат и др.

В качестве антикоррозионного подслоя в Н. л. п. применяют покрытия на основе *дивинилацетиленовых лаков и эмалей*, эпоксидных эмалей (см. *Эпоксидные лаки и эмали*), а также покрытие, состоящее из одного слоя фосфатирующего грунта и 3—4 слоев эмали на основе сополимера винилхлорида (см. также *Защитные лакокрасочные покрытия*). При использовании тиксотропных лакокрасочных материалов число слоев м. б. уменьшено до 1—2.

На объекты, эксплуатируемые в теплых морях, «необрастающие» краски наносят в два слоя, в северных — в один слой. Для эффективной защиты в теплых морях толщина пленки, образованной «необрастающей» краской, должна быть не менее 90—100 мкм, а толщина всего подводного покрытия — 250—350 мкм. При этом эффективная защита обеспечивается в течение 2 лет. При нанесении поверх этого покрытия дополнительного слоя «необрастающей» краски на основе пластифицированных препаратов канифоли (напр., КФ-751) срок службы Н. л. п. может быть увеличен до 3 лет и более.

«Необрастающие» краски токсичны для человека. Поэтому их наносят на обрабатываемые поверхности, как правило, кистью или валиком. При соблюдении необходимых мер предосторожности они м. б. также нанесены методом безвоздушного распыления (см. *Лакокрасочные покрытия*).

Лит.: Морское обрастание и борьба с ним, пер. с англ., М., 1957; Гуревич Е. С., Природа, № 11, 66 (1966); Проблемы биологических повреждений и обрастания материалов, изделий и сооружений, М., 1972; Коррозия и защита морских судов, Л., 1973. Е. С. Гуревич.

НЕОПРЕН — см. *Хлоропреновые каучуки*.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ (inorganic polymers, anorganische Polymer, polymères inorganiques) — полимеры, макромолекулы к-рых имеют неорганич. главные цепи и не содержат органич. боковых радикалов (обрамляющих групп).

Подобно органич. и элементоорганич. полимерам (см. *Высокомолекулярные соединения, Макромолекула*) Н. п. классифицируют по след. признакам: по происхождению — синтетич. и природные; по конфигурации макромолекул — линейные, разветвленные, лестничные, регулярные («паркетные») и нерегулярные плоскостчатые, регулярные (ковалентные кристаллы) и нерегулярные пространственно-сетчатые; по химич. структуре главной цепи — гомоцепные (гомоатомные) и гетероцепные (гетероатомные).

Природные Н. п., относящиеся к группе сетчатых, чрезвычайно распространены и в виде минералов входят в состав земной коры. Часть их перерабатывается

и используется в виде неорганич. стекол или керамич. материалов. К этой категории относится подавляющее большинство известных Н. п.; их характерным физич. отличием от органич. или элементоорганич. полимеров является неспособность существовать в каучукоподобном (высокоэластическом) состоянии. В равной мере, лишь незначительная часть линейных Н. п. способна к образованию характерных для кристаллизующихся органич. полимеров морфоз (*надмолекулярных структур*) — сферолитов, ламелярных кристаллов, дендритов и др.

Н. п. отличаются по химич. и физич. свойствам от органических или элементоорганич. полимеров гл. обр. вследствие различной электронной структуры главной цепи и отсутствия органич. обрамляющих групп. Электронная структура однозначно определяет вообще возможность образования более или менее устойчивой цепи. Обрамляющие группы модифицируют электронную структуру, защищают главную цепь от атаки нуклеофильными или электрофильными агентами и, наконец, определяют характер межцепных взаимодействий. Последние, в свою очередь, определяют возможность использования достаточно высокомолекулярных Н. п. в виде каучуков или волокон.

Электронная структура главных цепей. Из данных табл. 1 видно, что область существования Н. п. ограничена элементами III—VI групп периодич. системы. Внутри группы с увеличением номера ряда по мере возрастания степени «металлизации» (т. е. делокализации электронов или их коллективизации) способность элементов к образованию гомоатомных цепей или к вхождению в гетероатомные цепи резко убывает. Элементы VII группы, известные в химии органич. полимеров как агенты обрыва цепи, играют ту же роль и в Н. п. и могут быть лишь концевыми атомами. Элементы VIII группы встречаются лишь в координационных Н. п.

Для понимания основных химич. свойств Н. п. уместно сравнить их с полимерами углерода. Как известно, в таблице Д. И. Менделеева углерод занимает особое положение, состоящее в способности к образованию только чисто ковалентных связей (за счет неспаренных электронов). Элементы слева от IV группы образуют донорно-акцепторные связи $M \leftarrow L$ (за счет вакантных орбиталей атома M), а справа от IV группы — дативные связи $M \rightarrow L$ (за счет неподеленных пар атома M). При образовании таких гетероатомных связей возникают соответствующие смещения электронной плотности (между донором и акцептором электронов), связанные иногда с возникновением заметной полярности. Такие «частично ионные» связи обычно прочнее чисто ковалентных. Кроме того, если атом M принадлежит к элементам второго периода (B, N, O), а атом L — к элементам третьего или последующих периодов, т. е. имеет валентные *d*-орбитали, то кратность и реальная прочность связи типа $M - L$ м. б. выше, чем в цепях органич. полимеров. Поэтому среди линейных Н. п. такого типа должны встречаться весьма термостойкие вещества.

Термодинамич. устойчивость связей в вакууме или инертной атмосфере, выраженная в их энергии, приведена в табл. 2. Энергия связи может служить косвенным критерием способности соответствующих пар атомов к образованию цепи. Однако таблица не отражает реакционной способности соответствующих связей, к-рая является не менее существенным критерием стабильности цепи, чем термодинамич. стабильность. Сильная поляризация связей типа $M - L$, как правило, резко повышает их способность к различным реакциям замещения (при атаке нуклеофильными или электрофильными реагентами) и окисления—восстановления в присутствии влаги или кислорода воздуха. Разумеется, с повышением темп-ры эта кинетич. нестабиль-

ность тоже возрастает, из чего следует, что табл. 2 не дает даже реального критерия термостойкости.

Что касается аналогов углерода по IV группе, то необходимо заметить следующее. В углероде простая σ -связь C—C заметно прочнее, чем π -компоненты кратных связей C=C или C \equiv C. Уже одно это обстоятельство объясняет способность производных этилена или ацетилену к образованию свободных радикалов и последующей полимеризации. По мере продвижения вниз по IV группе баланс энергий σ - и π -связей меняется неблагоприятным образом из-за упоминавшейся постепенной «металлизации», к-рая уже у Ge достаточно сильно выражена. В целом (это верно для любой комбинации атомов), как только энергия π -компонент становится больше, чем σ -компонент, на образование цепей по любому известному в химии органич. полимеров механизму накладывается «запрет». Этому эквивалентно утверждение о невозможности образования длинных цепей с простыми связями; длинные же цепи с кратными связями уже сами по себе неустойчивы, в первую очередь по кинетич. причинам. Соответственно, аналоги углерода, а также его сосед слева — бор способны лишь к образованию олигомерных аналогов полиэтилена (см. ниже).

Роль обрамляющих групп. В элементоорганич. полимерах обрамляющие группы (обычно алкильные или арильные радикалы) не только выполняют функции стабилизации электронной структуры главных цепей и защиты их от атаки электрофильными или нуклеофильными реагентами, но и снижают межцепное взаимодействие до уровня (характеризуемого соответствующими энергиями вандерваальсовых связей), присущего органич. полимерам. Поэтом для длинноцепочечные элементоорганич. полимеры, в первую очередь полиорганосилоксаны (см. *Кремнийорганические полимеры*), проявляют типичный для органич. полимеров комплекс физич. и физико-химич. свойств: они растворимы в органич. растворителях и могут существовать в трех основных релаксационных («физических») состояниях аморфных полимеров — стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем (см. *Аморфное состояние*). Наличие обрамляющих групп в низкомолекулярных исходных соединениях существенно облегчает также синтез полимеров из них вследствие предотвращения ряда побочных реакций.

В Н. п. добиться подобного эффекта, в общем случае, невозможно. Сохраняя способность к стабилизации электронной структуры главной цепи, неорганич. обрамляющие группы не могут «защитить» цепи от внешней атаки. Кроме того, вследствие полярной природы этих групп межцепное взаимодействие обычно усиливается, что обуславливает нерастворимость или ограниченную растворимость и ограниченную сегментальную подвижность цепей.

В этом плане отсутствие обрамляющих групп в гомоцепных полимерах VI группы даже благоприятно: указанные полимеры можно получить в кристаллич. и всех трех аморфных состояниях, а их кристаллич. морфозы — те же, что у кристаллизующихся органич. полимеров.

Получение. Методы получения линейных Н. п. должны в определенной степени имитировать геохимич. процессы образования минералов, но с исключением реакций, приводящих к образованию разветвленных и сетчатых структур. Др. сложность, возникающая при синтезе Н. п., связана с повышенной тенденцией неорганич. соединений к образованию простых или сложных олигомерных циклов, стабилизирующих структуру цепи; и, наконец, еще одна сложность определяется неспособностью атомов (за исключением С) образовывать ненасыщенные соединения, к-рые могли бы полимеризоваться. Поэтому огромного класса потенциальных аналогов органич. полимеров просто не существует.

По более или менее привычному радикальному механизму с термич. раскрытием циклов полимеризуются лишь сера и ее аналоги, а также нек-рые фосфазены. Следовательно, если вообще есть смысл в поисках аналогий между неорганич. и органич. полимерами, эти аналогии следует искать в основном для линейных полимеров, полученных поликонденсацией.

Использование элементоорганич. полимеров как полупродуктов для получения Н. п. (т. е. использование метода блокирующих групп, широко распространенного в органич. синтезе) вряд ли возможно, т. к. в большинстве случаев удаление обрамляющих групп будет приводить к дестабилизации главных цепей и, в частности, к деполимеризации или циклоолигомеризации.

Гомоцепные неорганические полимеры. Полимеры углерода и его аналогов. Согласно дефиниции, полимеры углерода без обрамляющих групп м. б. отнесены к Н. п. Хорошо известными природными полимерами углерода являются алмаз (упорядоченный пространственно-сетчатый полимер) и графит (упорядоченный плоско-сетчатый полимер).

Из линейных полимеров углерода известны кумулены $=C=C=C=C=$ и карбин $-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-$. Кумулены, как правило, представляют собой олигомерные соединения. Карбин способен существовать в виде длинных цепей с умеренной конформационной жесткостью.

Как факты, так и теоретич. оценки показывают, что из-за «металлизации» при переходе от С к Pb каталитически ослабевают π -компоненты связей типа $M^{IV} - M^{IV}$, что делает невозможным образование кратных связей уже у кремния. Однако аналоги углерода способны к образованию ковалентных кристаллов алмазоподобного типа. Впрочем, по мере металлизации устойчивость этих кристаллов и величина образующих их истинно полимерных доменов убывают; уже олово способно при понижении темп-ры переходить в заведомо неполимерную модификацию.

Длинноцепочечных аналогов углеводородов также не обнаружено. Число звеньев (атомов Si) в линейных полисиланах $[-SiH_2-]_n$ не превышает 20. Известны олигомеры с германием в главной цепи: полигерман $[-GeH_2-]_n$, полиоксигерман $[-Ge(OH)(H)-]_n$ и полихлоргерман $[-Ge(Cl)(H)-]_n$. Эти полимеры весьма неустойчивы; приближенные оценки позволяют заключить, что n в них также не превышает 20 (см. также *Германийсодержащие полимеры*). Олово еще способно к образованию гомоатомных цепей (очень коротких!), а свинец уже нет.

Полимеры бора. Хотя существуют олигомерные циклич. аналоги бороводородов и углеводородов, линейные длинноцепочечные бороводороды не известны. Высший олигобороводород — декаборан имеет «корзинчатую» структуру, включающую различные внутренние и внешние циклы, обусловленные образованием ковалентных многоцентровых связей (бор — водород — бор и бор — бор), утилизирующих вакантный уровень атома В в исходной молекуле («мономера» BH_3). Образование таких многоцентровых связей вообще типично для систем с дефицитом электронов, т. е. там, где число пар валентных электронов меньше числа возможных двухцентровых взаимодействий. См. также *Борсодержащие полимеры, Поликарбораны*.

Полимеры элементов VI группы существуют только без обрамляющих атомов или радикалов. Образуются они при нагревании расплава серы, селена или теллура выше нек-рой критич. темп-ры в результате разрыва 8-членных колец и радикальной полимеризации. Это кристаллизующиеся гибкоцепные полимеры, образующие обычные для этого класса полимеров кристаллич. морфозы. Полиселен и полителлур устойчивы в полимерной кристаллич. модифика-

ции при комнатных темп-рах; благодаря соответствующим электрич. свойствам их применяют гл. обр. в полупроводниковой технике. В аморфной модификации полиселен и полителлур способны существовать во всех трех релаксационных состояниях. Все три полимера элементов VI группы могут содержать в цепи нек-рые гетероатомы, напр. элементы V группы. Введение в расплавы атомов галогенов приводит, как уже указывалось, к обрыву цепи и снижению степени полимеризации. Судя по реологическим и морфологическим (величина рентгеновского большого периода) оценкам, степень полимеризации полиселена может достигать нескольких тысяч. Полителлур менее изучен.

Существует представление о том, что полисера стабильна в аморфной модификации. Однако то, что принимают за аморфную серу, в действительности является р-ром полимерной серы в низкомолекулярной. Избавиться при низких темп-рах от «пластификатора» S_8 не представляется возможным, ибо полимерная сера устойчива как полимер в относительно узком темп-рном интервале (примерно 130—250 °C). Поэтому при комнатных темп-рах непрерывно генерируется молекулярная сера.

Особого внимания заслуживает наличие ограниченного сверху и снизу темп-рного интервала устойчивости полисеры; при низких темп-рах равновесие сдвинуто в сторону образования восьмичленной циклич. формы S_8 , а при высоких — в сторону двухвалентного аналога кислорода S_2 . Эта особенность полисеры и в меньшей степени полиселена (константа деполимеризации к-рого при комнатной темп-ре пренебрежимо мала) — убедительное доказательство того, что полимеризация представляет собой типичный фазовый переход, специфика к-рого определяется характером возникающей структуры (конфигурации) макромолекулы. Естественно поэтому, что наиболее выраженный фазовый характер полимеризация имеет, если макромолекула линейна и состоит из ковалентно связанных атомов без обрамляющих групп.

В чистом виде S_n — типичный кристалло-аморфный полимер, обычно низкой степени кристалличности из-за неустойчивости при пониженных темп-рах. В этом плане уместно указать на единственный известный в физике полимеров парадокс: темп-ра плавления кристаллич. полисеры ниже нижнего темп-рного предела ее устойчивости как полимера.

Гетероцепные неорганические полимеры. В силу причин, изложенных выше, гетероцепные Н. п. распространены значительно шире, чем гомоцепные. Сопоставление табл. 1 и 2 позволяет усичить термодинамич. причины, способствующие этому. Что касается кинетич. критериев, то, утрируя, можно сформулировать след. правило: повышенной кинетич. устойчивостью должны обладать те полимеры типа М — L, у к-рых один из атомов является кислородом. Действительно, в этих случаях окисление как бы «уже состоялось», и дальнейшая атака главной цепи кислородом маловероятна. С др. стороны, кислородсодержащие Н. п. во многих случаях можно трактовать как полимерные ангидриды (это видно из реакций их образования), поэтому они м. б. подвержены гидролитич. атаке. Защитить главную цепь от гидролиза может либо система обрамляющих групп, либо, что случается чаще, стабилизация полимера путем перехода в трехмерную (упорядоченную или неупорядоченную) форму. Этот переход не является необратимым: именно при переработке природных трехмерных Н. п. удается в нек-рых случаях перевести их в линейную или умеренно разветвленную форму.

Для более детального анализа термодинамич. и кинетич. стабильности гетероцепных Н. п. пришлось бы в отдельности анализировать электронную структуру цепей каждого конкретного (химического) класса, что

в рамках данной статьи не представляется возможным.

Ниже рассмотрены нек-рые наиболее характерные представители линейных и пространственных Н. п., обладающие каучукоподобными, стекло- и волокнообразующими свойствами и относительно легко синтезируемые или (если речь идет о природных Н. п.) перерабатываемые. Такое ограничение обусловлено двумя причинами: 1) большинство комбинаций, представленных в табл. 1, в действительности приводит лишь к олигомерным или циклич. структурам; 2) из числа длинноцепочечных линейных полимеров выбраны те, физические и морфологич. свойства к-рых сопоставимы с привычными свойствами органич. или элементорганич. полимеров.

Линейные полимеры. В данном подразделе рассмотрены линейные полимеры, являющиеся каучуками или стеклами.

Наиболее известный неорганич. каучук — полидихлорфосфазен (полифосфонитрилхлорид) $[-N=P(Cl)_2-]_n$ (см. *Полифосфазены*). В приведенной ф-ле показаны двойные связи между азотом и фосфором. Однако все известные экспериментальные данные

Таблица 2. Энергия простой σ -связи в гомо- и гетероатомных структурах

Гомоатомные		Гетероатомные	
Связь	Энергия связи, кдж/моль (ккал/моль)	Связь	Энергия связи, кдж/моль (ккал/моль)
C—C	336 (80,0)	B—O	499 (119,3)
S—S	264 (63,0)	B—N	436 (104,3)
P—P	222 (53,0)	C—B	420 (100,0)
Se—Se	210 (50,0)	Si—O	373* (89,3)
Te—Te	205 (49,0)	P—O	343 (81,7)
Si—Si	189 (45,0)	C—O	331 (79,0)
Sb—Sb	176 (42,0)	C—N	277 (66,0)
Ge—Ge	163 (39,2)	As—O	270 (64,5)
As—As	163 (39,0)	Al—C	258 (61,6)
N—N	155 (37,0)	C—S	258 (61,5)
O—O	142 (34,0)	Si—S	256 (60,9)
		C—Si	241 (57,6)
		C—As	229 (54,6)
		N—O	155 (37,0)

* По др. данным 443 кдж/моль (106,0 ккал/моль).

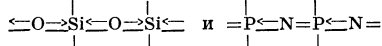
(напр., рентгеноструктурного анализа и инфракрасной спектроскопии) указывают на полную выравнивание всех связей фосфор—азот. Более того, полимер с сопряженными двойными связями, согласно всем существующим критериям, не мог бы обладать скелетной гибкостью, характерной для макромолекул каучуков. Но именно здесь в образование главной цепи включаются *d*-орбитали, благодаря чему возникают «размазанные» вдоль всей макромолекулы связи повышенной кратности, хотя и не двойные.

Объяснить высокоэластич. свойства полифосфонитрилхлорида позволяет также представление об изоэлектронном строении (конфигурации) цепи этого полимера и типичного элементорганич. каучука, напр.

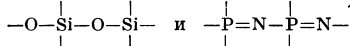
Таблица 1. Комбинации элементов, образующие неорганические полимеры типа $[-M-L-]_n$

М	L			
	М	Кислород	Азот	Др. элементы
Элементы группы III				Р
B	X	X	X	
Al	X	X	X	
Элементы группы IV				В
Si	X	X	X	
Ge	X	X	X	
Sn	X	X	X	
Pb		X	X	
Элементы группы V				В
P	X	X	X	
As	X	X	X	
Sb	X	X	X	
Элементы группы VI				В
S	X	X	X	
Se	X	X	X	
Te	X	X	X	

полидиметилсилоксанового. Появление за счет 3d-орбитали у «партнеров» Si и P соответственно в цепях Si—O и P—N лишней π -связи ($d\pi$ -связи) приводит к существенно осевой симметрии распределения электронной плотности и тем самым к малой скелетной (конформационной) жесткости цепей. В обоих случаях эти цепи, имея нелинейную конфигурацию, м. б. представлены как цепи квазикумулярированных связей



что и подчеркивает их изоэлектронный характер и делает понятной способность этих столь несхожих между собой полимеров проявлять аналогичные каучукоподобные свойства. В то же время написание привычных (со «счетом валентностей») структурных ф-л

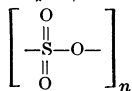


не отражает участия неподеленных электронных пар атомов O и N в образовании связей и приводит к противоречию с фактами (цепь сопряженных связей не м. б. гибкой).

Полифосфонитрилхлорид набухает (а при умеренных n растворяется) в бензоле; деполимеризация начинается при нагреве выше 300 °С; при деполимеризации устанавливается равновесие между полимером и циклич. три- или тетрамером.

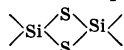
Степень полимеризации полифосфонитрилхлорида может достигать 15 000, однако, в соответствии со сказанным выше, его гидролитич. стабильность мала. Последняя м. б. повышена лишь при замене атомов хлора на нек-рые органич. радикалы, но при этом полимер, по дефиниции, уже переходит в категорию элементорганических.

Каучукоподобными свойствами обладает также полимерная окись серы (сульфан)



Сульфан, обладая достаточной термостойкостью, гидролитически нестабилен и сравнительно легко превращается в серную к-ту.

На примере поведения серы в реакциях образования органич. и неорганич. полимеров можно лишь раз убедиться в неполноте «аналогий», основывающихся на периодич. таблице элементов. Так, в органич. полимерах связи C—O и C—S во многом аналогичны. При замене углерода на кремний эта аналогия исчезает, а попутно становится ясной ограниченность аналогии самих элементов O и S. Действительно, никакого «тиоаналога» силикатов не существует, хотя при взаимодействии с кремнием сера и не проявляет свои «дополнительные» (по сравнению с кислородом) валентности. Известен циклолинейный спирополимер силикондисульфид, образующийся при взаимодействии сульфида алюминия и окиси кремния:



Поскольку этот полимер нерастворим и неплавок, трудно что-либо сказать о степени его полимеризации. По физич. свойствам он ближе к минералам и керамич. материалам, чем к привычным полимерам.

К линейным полимерам относятся силикатные стекла (включаяющие, по-видимому, умеренно разветвленные макромолекулы и относительно подвижные нерегулярные сетки), соли полифосфорной и полиборной к-т (соответственно полифосфаты и полибораты), а также Н. п., содержащие третьи атомы в главной цепи (боросиликаты, металлосиликаты и др.; см. табл. 1). Эти атомы обязательно должны быть способны к генери-

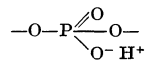
рованию хотя бы олигомерных продуктов; в этом случае они могут благоприятно влиять на электронную структуру главной цепи, стабилизируя ее и способствуя достижению более высоких степеней полимеризации. В противном случае (если эти атомы выпадают за пределы III—VI групп) они могут располагаться лишь на концах цепей.

Все эти полимеры являются продуктами поликонденсации соответствующих к-т, т. е. полиангидридами того же типа, что и сульфан. В то же время расположение B, Si и P в таблице Д. И. Менделеева обуславливает повышенную гидролитич. стабильность этих полиангидридов.

Нек-рые аналогии между неорганич. силикатными стеклами и органич. стеклами давно известны. В частности, реологич. свойства расплавов силикатных стекол, их способность к образованию высокопрочных и высококомодульных волокон являются типичными проявлениями линейной полимерной структуры.

Из-за недостаточной регулярности цепей полиборатов и силикатов в них не удавалось наблюдать кристаллич. полимерных морфоз типа сферолитов или ламеллярных кристаллов. В то же время известны т. наз. кристаллизационные катастрофы в стеклах, при к-рых внезапная кристаллизация порождает столь сильные внутренние напряжения, что происходит своего рода взрыв, при к-ром стекло рассыпается в пыль. Напротив, в полифосфатах легко наблюдаются все характерные элементы надмолекулярной организации кристаллизующихся гибкоцепных полимеров.

Полифосфорная к-та — продукт поликонденсации мета- или ортофосфорной к-ты общего строения



Натриевая и калиевая соли полифосфорной к-ты представляют собой типичные *полиэлектролиты*, применяемые в качестве ионитов. В р-ре макромолекулы этих солей вследствие полиэлектролитного набухания имеют почти развернутую конформацию.

Трехмерные полимеры. Как уже отмечалось, большинство Н. п. относится к категории минералов или керамич. материалов. Наиболее распространенным представителем таких полимеров является трехмерный вариант полимерной окиси кремния — кварц. Образование пространственных структур Н. п. в природе произошло в результате «геологич. естественного отбора» — как форма стабилизации цепей без обрамляющих групп или с «незащитающими» обрамляющими группами. В зависимости от геологич. условий трехмерные структуры природных Н. п. регулярны или нерегулярны. В мягких условиях более вероятен рост трехмерных ковалентных кристаллов, не отличимых, с одной стороны, от гигантских сверхмолекул, а с другой — по физич. свойствам — от обычных молекулярных кристаллов. Отличием является лишь то, что в случае регулярных трехмерных Н. п. плавление и деполимеризация оказываются единым процессом.

Н. п., образовавшиеся при геологич. катастрофах, напр. при извержениях вулканов, чаще представляют собой аморфные сетки. Однако из-за отсутствия неполярных обрамляющих групп эти сетки практически неподвижны (очень сильное межмолекулярное взаимодействие) и лишены каких-либо физич. черт сходства с *вулканизационными сетками* в органич. полимерах. Однако в процессе переработки можно «заставить» такие вещества вести себя подобно органическим волокно- или стеклообразующим полимерам: это означает, что при переработке, обязательно включающей плавление (а значит и деполимеризацию), баланс между линейными (или слабо разветвленными) и выражено-сетчатыми структурами смещается в сторону

первых; в предельном варианте трехмерные Н. п. превращаются в линейные и в этом новом качестве используются как волокна или стекла. Процесс получения керамич. материалов связан, по-видимому, лишь с изменением характера пространственной сетки, но не с ее ликвидацией.

Мы не можем здесь входить в химич. детали соответствующих технологич. процессов; ясно лишь, что во многих случаях для перевода Н. п. из пространственной в линейную модификацию необходимо снабдить ее стабилизирующими обрамляющими группами; это достигается, напр., введением всякого рода «добавок» при получении стекла.

Лит.: Андрианов К. А., Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, М., 1962; Коршак В. В., Прогресс полимерной химии, М., 1965; Неорганические полимеры, под ред. Ф. Стоуна и В. Грэхема, пер. с англ., М., 1965; Ван Везер Дж., Усп. хим., 28, 1108 (1969); Бартенев Г. М., Строение и механические свойства неорганических стекол, М., 1966; Шусторович Е. М., Электронное строение полимерных молекул с кратными связями в основной цепи, М., 1967; Encyclopedia of polymer science and technology, v. 7, N. Y.— [a. o.], 1967, p. 664. С. Я. Френкель.

НЕРАВНОВЕСНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ — см.

Поликонденсация.

НЕТКАНЫЕ ИЗДЕЛИЯ, нетканые материалы, нетканые полотна (nonwoven fabrics, Faservliesstoffe, tissu non tissés) — текстильные изделия из волокон или нитей, соединенных между собой без применения методов ткачества.

Крупное промышленное производство современных Н. и. появилось в 40-е гг. нашего века, а сейчас они являются одним из основных видов текстильной продукции во многих странах. В 1972 во всем мире было выпущено более 3 млрд. м² Н. и., для их изготовления израсходовано более 200 тыс. т текстильных волокон. С 1962 по 1972 объем мирового производства Н. и. возрос в 5 раз.

Нетканые материалы, получаемые физико-химическими способами

Большинство Н. и. получают физико-химич. способами, основанными на использовании связующих веществ для склеивания волокон (или нитей) друг с другом. Полученные таким образом изделия наз. клееными неткаными материалами.

Наиболее распространены клееные Н. и., основой к-рых является т. наз. волокнистый холст (слой текстильных волокон, масса 1 м² к-рого составляет от 10 до 1000 г и более). При формировании холста применяют различные методы. Наиболее распространен механич. метод (рис. 1), к-рый основан на образовании

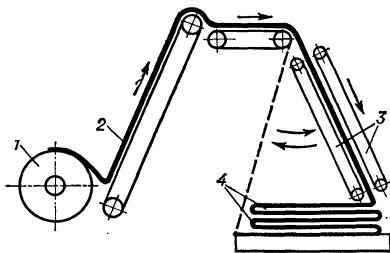


Рис. 1. Схема устройства для получения холста механическим методом: 1 — съемный барабан чесальной машины, 2 — прочес, 3 — раскладчик прочеса, 4 — сформированный холст.

холста из нескольких слоев прочеса (поступающего со съемного барабана чесальной машины, используемой в классич. текстильном производстве), укладываемых друг на друга. Часто холст формируют также аэродинамич. методом (рис. 2). В этом случае волокна снимаются с барабана чесальной машины потоком воздуха и переносятся к поверхности сетчатого барабана (конденсатора) или на горизонтальную сетку, где из волокон формируется холст необходимой массы. Устройства

такого типа дают возможность получать холст со скоростью 5—10 м/мин и более. Максимальная скорость (до 100 м/мин и более) достигается при формировании холста гидравлическим методом, когда холст отливают из водной дисперсии волокон на сетке бумагоделательной машины. При этом используют технологию, которая сходна с технологией получения бумаги.

Иногда при изготовлении Н. и. функцию волокнистого холста выполняет материал, полученный расщеплением полимерной пленки,



Рис. 2. Схема устройства для получения холста аэродинамическим методом: 1 — волоконная машина, 2 — съемный барабан чесальной машины, 3 — диффузор, 4 — конденсор, 5 — выводной транспортер, 6 — сформированный холст.

которая имеет структуру, сходную со структурой волокнистого холста из слабо связанных волокон (о таком материале смотри Бумага из синтетических волокон).

Основой Н. и. может служить не холст, а система нитей, напр. несколько слоев пряжи (нитей), наложенных друг на друга таким образом, чтобы каждая нить пересекалась большим числом других нитей с образованием «сетки».

Волокна или нити, образующие основу Н. и., склеивают друг с другом связующим веществом, содержание к-рого в готовом Н. и. составляет обычно от 20 до 60%. Иногда связующие не используют; в этом случае основу Н. и. подвергают специальной обработке (тепловой, химич. реагентами и др.), способствующей появлению «липкости» волокон (нитей), к-рые после этого соединяются друг с другом в местах пересечения. В зависимости от особенностей склеивания волокон (нитей) различают несколько основных способов получения клееных Н. и.

Широко распространен в производстве клееных Н. и. способ пропитки, хотя он и не относится к числу наиболее перспективных. Способ заключается в пропитке холста жидким связующим (латексом, в том числе вспененным, или р-ром полимера) с последующей сушкой (для удаления влаги или растворителя) и термообработкой, способствующей упрочнению Н. и. Чаще всего при пропитке холст окунают в ванну со связующим или последнее распыляют над поверхностью холста. При изготовлении Н. и. небольшой массы пропитку ведут по технологии, сходной с технологией нанесения рисунка на поверхность ткани при ее отделке методом печати. Этот способ дает возможность осуществлять процесс с высокой скоростью (50 м/мин и более) и, кроме того, в этом случае можно совместить процессы пропитки и отделки Н. и. Пропитанный материал высушивают и подвергают термообработке в термокамерах, нагреваемых горячим воздухом или с помощью инфракрасных излучателей.

В качестве основы связующих, применяемых при изготовлении Н. и. способом пропитки, чаще всего используют синтетич. каучуки, полиакрилаты, поливинилхлорид, поливинилацетат, полиуретаны и др. В СССР наиболее распространенным связующим при изготовлении таких Н. и. является латекс на основе карбоксилатного бутадиен-нитрильного каучука (напр., марки СКН-40-ИП). Холст обычно формируют из хлопка или из смеси вискозных и полиамидных волокон (чаще всего в соотношении 70 : 30). В значительных

количества для изготовления этого вида Н. и. применяют отходы классич. текстильного производства, в том числе непрядомые. Получаемые Н. и. используются в швейной промышленности (в качестве бортовочных и прокладочных материалов), для фильтров и изделий медицинского назначения, в автомобильной промышленности (тепло- и звукоизоляционные материалы) и др.

Способ пропитки не обеспечивает равномерного распределения связующего по всей толщине Н. и., поэтому по механич. свойствам такие материалы часто уступают Н. и., полученным др. способами. К недостаткам способа относится также то, что он связан с «мокрыми» процессами, поэтому такие Н. и. часто по внешнему виду больше похожи на бумагу, чем на ткань. Кроме того, при использовании способа пропитки возникает необходимость принимать специальные меры по очистке промышленных вод.

Способ горячего прессования более перспективен, т. к. в этом случае не применяются жидкие связующие и имеется больше возможностей получить Н. и. лучшей структуры и, соответственно, лучшего качества. Способ основан на склеивании волокон термопластичными связующими (полиамиды, полиэтилен, поливинилхлорид и др.) под давлением до 2 Мн/м^2 (20 кгс/см^2) при повышенных темп-рах, обычно на специальных *каландрах*. Горячему прессованию предшествует термообработка слоя волокон, содержащего связующее. Последнее вводят в холст на стадии его формирования (в виде легкоплавких волокон, сетки, нитей и др.) или в уже сформированный холст (в виде порошка). Н. и. лучшего качества получают при использовании холста, содержащего *бикомпонентные волокна* (при условии, что один компонент волокон является легкоплавким и способен выполнять функции связующего). Иногда при изготов-

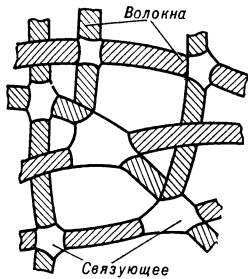


Рис. 3. Элемент нетканого материала точечной структуры.

лении Н. и. связующее синтезируют непосредственно в сформированном холсте из введенных туда мономеров, а затем осуществляют горячее прессование, после к-рого получают Н. и. точечной структуры (связующее распределено преимущественно в местах пересечения волокон — рис. 3).

Бумагоделательным (мокрым) способом Н. и. получают с помощью бумагоделательных машин, позволяющих работать с высокой производительностью (100 м/мин и более). В состав Н. и. при этом, кроме текстильных волокон и связующего, часто входит древесная целлюлоза. Связующее вводят в массу, поступающую на бумагоделательную машину, или в уже отлитое полотно. При использовании обычных машин полотно материала формируют из сравнительно коротких волокон (2—6 мм). Машины с наклонной сеткой дают возможность использовать текстильные волокна обычной длины (30—35 мм).

В качестве связующего в бумагоделательном способе применяют латексы, легкоплавкие волокна, фибриды (см. *Бумага из синтетических волокон*) и бикомпонентные волокна. Получаемые Н. и. дешевы, а поэтому широко используются в производстве изделий однократного применения (постельного белья в гостиницах, полотенец, скатертей, перевязочных материалов).

Фильтерный способ — один из наиболее перспективных при получении Н. и. Волокна (нити), образующиеся на выходе из фильер *прядельной машины*

(рис. 4), аналогичной применяемым на заводах химич. волокна, проходят через каналы, где вытягиваются в воздушном потоке, а затем укладываются на движущийся транспортер с образованием полотна Н. и. Чаще всего сформированный материал закрепляют с помощью связующего, однако известны схемы, где оно не применяется. В последнем случае используется липкость свежесформованных волокон. Перспективны Н. и., получаемые фильерным способом из смеси полимеров, т. е. на основе бикомпонентных волокон, один из компонентов к-рых выполняет роль связующего.

Фильтерным способом изготавливают Н. и. из полиамидов, полипропилена, полиэтилена и

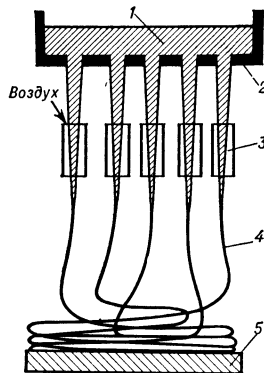


Рис. 4. Схема получения нетканого материала фильерным способом: 1 — расплав полимера, 2 — фильера, 3 — устройства для вытяжки волокон, 4 — волокна, образующие холст, 5 — транспортер для укладки сформированного холста.

др. волокнообразующих полимеров. Перспективны получаемые этим способом вискозные Н. и., к-рые могут заменить нек-рые виды бумаги, получаемой по классич. бумажной технологии, а это позволит исключить сброс в водоемы больших количеств промышленных вод и, следовательно, обойтись без строительства очистных сооружений.

Структурообразующий способ связан с получением Н. и. без использования волокон. При этом Н. и. формируют путем образования конденсационных структур из р-ров или аэрозолей полимеров (в виде осадка пористой, иногда волокнистой структуры, к-рый может содержать наполнители, затем из него вымываемые), отверждением пены, полимеризацией мономеров в среде, содержащей вымываемые наполнители, и др. После нанесения рисунка тиснением такие Н. и. по внешнему виду напоминают традиционные текстильные материалы (ткань, войлок и др.). Они «дышат» подобно ткани. Их можно использовать вместо ткани или высококачественной бумаги в технике (для фильтров и др.) и для бытовых целей.

Существуют и др. способы получения клееных Н. и. При сведении, напр., в систему нитей связующего вещества (путем пропитки, при использовании бикомпонентных нитей и др.) получают Н. и. для декоративных целей и для использования в технике (вместо тканых сеток). Иногда в клееный нетканый материал

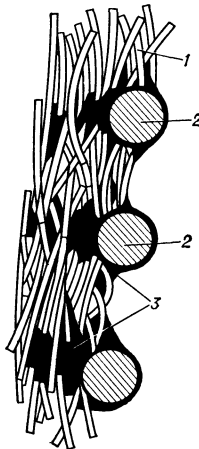


Рис. 5. Элемент структуры нетканого материала со вспомогательным элементом: 1 — холст, 2 — вспомогательный элемент, 3 — связующее.

на основе холста из волокон связующее вводят с помощью вспомогательных элементов (нитей, полотна ткани, пленки и др.). При изготовлении, напр., Н. и., заменяющих тканый ватин, жидкое связующее (расплав, латекс и др.) сначала наносят на поверхность вспомогательного элемента — нитей (пряжи); при прессовании холста, пронизанного такими нитями, связующее переходит с поверхности нитей в холст и склеивает волокна. Особенности структуры такого Н. и. показаны на

рис. 5. Таким способом получают, напр., ковровые изделия, приклеивая систему нитей к поверхности ткани.

Нетканые изделия, получаемые механическими способами

Наиболее известны след. виды Н. и., получаемых механич. способами: вязально-прошивные, иглопробивные и валяльно-войлочные.

К числу вязально-прошивных Н. и. относятся холстопршивные, нитепршивные и полотнопршивные материалы. При изготовлении холстопршивных Н. и. (технология маливатт — ГДР, а р а х н е — Чехословакия и др.) применяют вязально-прошивные машины, действие к-рых основано на тех же принципах, что и основовязальной трикотажной машины. В движущемся через вязально-прошивную машину холсте волокна закрепляются в результате прошивания его нитями, к-рые укладываются и соединяются так, как при основовязании. Стежки длиной 2—4 мм образуются со скоростью более 1000 в 1 мин при рабочей ширине прошиваемого материала 180 см и более. Получаемые Н. и. используются в качестве теплоизоляционных (взамен тканого ватина и др.) или упаковочных материалов, как основа в производстве *кожи искусственной* и др. Их изготавливают со скоростью 3—8 м/мин и более.

Н и т е п р о ш и в н ы е Н. и. (материалы малимо — ГДР) получают прошиванием одной или нескольких систем нитей вспомогательной системой швейных нитей. В одних случаях вспомогательные нити соединяют основные и уточные нити (путем их провязывания), а в других материал изготавливают только из двух систем нитей (уточных и швейных). В готовом Н. и. на долю швейных нитей приходится 50—60%. Н. и. шириной до 240 см выпускаются со скоростью 5—10 м/мин и более. Этот материал успешно используется для декоративных целей, в производстве пляжной и верхней одежды, полотенец и др. Особый интерес представляют нитепршивные Н. и. с ворсовыми провисающими петлями (полупетлями), к-рые успешно конкурируют с махровыми тканями (материалы типа фротте).

Полотнопршивные Н. и. получают прошиванием текстильного полотна ворсовой пряжей (материал малиполь — ГДР). Это способствует улучшению структуры и свойств полотна, в качестве к-рого используют ткань, материал типа малимо и др. Схема переплетения ворсовых нитей (без полотна) показана на рис. 6. Прошиванием хлопчатобумажного полотна с массой 1 м² 160—180 г получают при использовании хлопчатобумажной ворсовой пряжи махровые Н. и. с массой 1 м² 350—400 г при длине ворса 2—5 мм. С применением шерстяной пряжи изготавливают Н. и. для изготовления пальто и юбок.

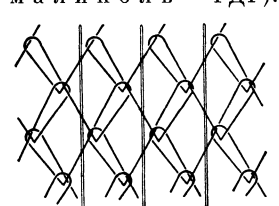


Рис. 6. Схема переплетения нитей в полотнопршивном материале.

К числу полотнопршивных иногда относят Н. и., получаемые петлистым прошиванием основы (ткани или Н. и., изготовленного фильберным способом) с последующим закреплением петель с изнаночной стороны с помощью связующего вещества (проклеиванием).

В данном случае используются методы как химической, так и механической технологии. Таким комбинированным методом получают преимущественно ковры (т. н. тафтинг-ковры), выпуск к-рых увеличивается во всем мире высокими темпами. При изготовлении тафтинг-ковров прошивание основы ковровой пряжей осуществляется с помощью игл, протаскивающих пряжу через ткань (рис. 7). При обратном движении иглы

пряжа захватывается держателем, что ведет к образованию петли. В момент, когда игла находится над основной, последняя продвигается вперед, и далее цикл повторяется. Имеется возможность регулировать высоту и частоту петель. При разрезании петель получают ковер с разрезным ворсом. Для закрепления петель на изнанку ковра наносят связующее — каучуки или полиуретаны. Известны машины для изготовления тафтинг-ковров шириной 550 см со скоростью 5 м²/мин и более.

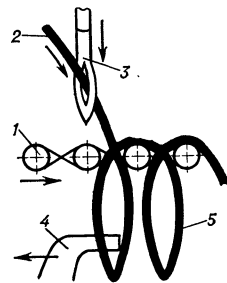


Рис. 7. Схема образования петель при изготовлении тафтинг-ковра: 1 — тканая основа ковра, 2 — нить (ковровая пряжа), 3 — игла, протаскивающая нить через тканую основу, 4 — держатель, удерживающий петлю при движении иглы вверх, 5 — петли, образующие лицевой слой.

С помощью вязально-прошивных машин изготавливают Н. и. без применения нитей (материалы вольтекс — ГДР, а р а б е в а — Чехословакия и др.). Такие Н. и. могут состоять, напр., из ткани (каркаса) и холста из длинных волокон. При образовании Н. и. петли из волокон, закрепляющие волокна на ткани, образуются по тому же принципу, как петли из нитей в нитепршивных Н. и. После протаскивания волокон из холста сквозь тканый каркас на изнаночной стороне Н. и. образуются прочные петли, а на лицевой стороне — пушистый и высокий ворс. Иногда волокно дополнительно закрепляется петлями из пряжи. Этот вид Н. и. успешно используется в качестве утепляющей ворсовой прокладки в спортивной одежде и демисезонных пальто, заменяет мех при изготовлении головных уборов и теплой обуви и др.

К числу наиболее перспективных относятся иглопробивные Н. и., изготавливаемые путем перепутывания волокон в холсте при многократном прокалывании

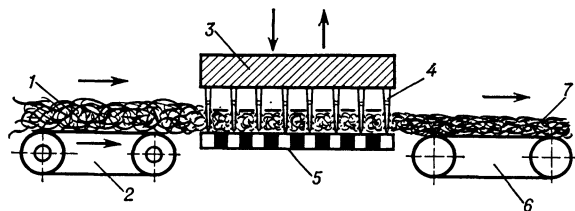


Рис. 8. Схема иглопрокалывания холста: 1 — слой волокна, 2 — питающий транспортер, 3 — подвижная доска, 4 — иглы, 5 — решетка, 6 — выволяющий транспортер, 7 — готовый материал.

его специальными иглами с зазубринами (рис. 8) на иглопробивной машине. Иглы укрепляют в доске, совершающей возвратно-поступательное движение в вертикальном направлении. При движении доски вниз (до упора) иглы прокалывают холст, а в момент, когда иглы находятся над поверхностью холста, материал продвигается вперед. В СССР для изготовления таких Н. и. применяют иглопробивные машины с рабочей шириной 180 см, производительность к-рых может достигать 5 м²/мин и более при числе проколов более 200 на 1 см² поверхности холста. Масса 1 м² Н. и. может достигать 1500 г. Известны иглопробивные машины с рабочей шириной до 15 м.

Большинство иглопробивных Н. и. используется в качестве ковров, к-рые успешно конкурируют не только с ткаными, но и с тафтинг-коврами, т. к. для своего изготовления не требуют пряжи. Иглопробивные Н. и. применяют также в качестве одеял, сукон бумагоделательных машин, фильтров и др. Особенно

перспективны иглопробивные Н. и., при изготовлении к-рых применяют усадочные волокна (способные закручиваться в спираль после специальной обработки материала), в том числе бикомпонентные.

К числу Н. и. относят и в а л л о н - в о й л о ч н ы е текстильные материалы, при изготовлении к-рых используется способность волокон шерсти к свойлачиванию (при механической или тепловлажностной обработке). В состав этих Н. и. иногда вводят каркас из ткани. Эта технология имеет многовековую историю; таким образом изготавливают, напр., валенки.

Большинство Н. и. получают в виде полотна. Однако известны Н. и., к-рые имеют форму швейных изделий. Напр., при напылении на форму смеси коротких волокон и связующего получают нек-рые виды спецедежды, колпаки для шляп и др.

Лит.: Тихомиров В. Б., Химическая технология производства нетканых материалов, М., 1971; Krcsa R., Manual of nonwovens, Manchester, 1971; Тихомиров В. Б., Физико-химические основы получения нетканых материалов, М., 1969; Технология производства нетканых материалов, М., 1967; Сухарев М. И., Свойства нетканых текстильных материалов и методы их исследования, М., 1969; Вугеш F., Nonwoven fabrics, N. Y., 1962; Перепелкина М. Д., Щербакова М. Н., Золотницкая К. Н., Механическая технология производства нетканых материалов, М., 1973.

В. Б. Тихомиров.

НИТРАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, нитроцеллюлоза (cellulose nitrates, Zellulosenitrate, nitrates de cellulose) — сложные азотокислые эфиры целлюлозы общей ф-лы $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x]_n$.

Свойства. Н. ц. — твердое волокнистое вещество белого цвета, без запаха, по внешнему виду очень напоминающее целлюлозу. Степень этерификации, или степень замещения (С.З.), Н. ц. может изменяться от 0 до 3; ее рассчитывают на основании содержания азота [N] (в %) по ф-ле:

$$С.З. = 3,6[N] / (31,4 - [N])$$

Степень замещения — одна из важнейших характеристик, в значительной степени определяющая физико-механич., химич. и технол. свойства этого полимера. Предельное содержание азота, соответствующее этерификации трех ОН-групп, составляет 14,14%, при этерификации двух ОН-групп — 11,1% и одной ОН-группы — 6,8%. Различают след. основные виды техн. Н. ц.: коллоксилин (10,7—12,2% N), пироксилин № 2 (12,2—12,5% N) и пироксилин № 1 (13,0—13,5% N).

Плотность Н. ц. незначительно зависит от содержания азота. Так, плотность при 20 °С коллоксилина, содержащего 11,8 и 12,2% N, составляет соответственно 1,58 и 1,65 г/см³. Средняя степень полимеризации и, следовательно, мол. масса Н. ц. колеблются в широких пределах. Напр., степень полимеризации Н. ц., используемого в производстве целлюлоида, составляет 400—600 (мол. м. 100 000—150 000), в производстве лака — 150—300 (мол. масса 38 500—80 000), бездымного пороха — 1000—2000 (мол. масса 250 000—500 000). Н. ц. — неоднородные по мол. массе продукты, что обусловлено гл. обр. неоднородностью по мол. массе исходной целлюлозы, а также ее гидролитич. распадом при синтезе Н. ц. Проведение синтеза при 0 °С и не-

Таблица 1. Значения констант в ур-нии Марка—Хувинка $[\eta] = KM^a$ (для $M = 68\,000 - 240\,000$)

Растворитель	$K \cdot 10^4$	a
Ацетон	2,53	0,795
Циклогексанон	2,24	0,810
Метиллацетат	1,83	0,835
n-Бутилацетат	0,92	0,905
Нитробензол	0,61	0,945

большом содержании (5%) воды в нитрующей смеси позволяет сохранить молекулярно-массовое распределение исходной целлюлозы. Этот метод широко используют для изучения молекулярно-массового распределения целлюлозы и ее производных. Мол. массу (M) Н. ц., содержащего 12,2% N,

рассчитывают по характеристич. вязкости $[\eta]$ (в дл/г) его р-ра при 25 °С, используя ур-ние Марка—Хувинка (табл. 1).

Зависимость между $[\eta]$ и степенью полимеризации P нитратов целлюлозы описывается ур-нием $[\eta] = KP^a$ (табл. 2).

Таблица 2. Значения констант в ур-нии $[\eta] = KP^a$

Полимер	Растворитель	Темп-ра, °С	$K \cdot 10^2$	a
Нитроцеллюлоза (13,8% N)	Ацетон	20	1,36	0,948
Тринитрат целлюлозы	Ацетон	25	1,42	0,933
Тринитрат целлюлозы	n-Бутилацетат	25	1,41	0,969

Темп-ры стеклования и плавления лежат выше темп-ры разложения. С введением пластификаторов темп-ра стеклования понижается. При содержании в Н. ц. 10 и 40% пластификатора (дибутилфталата) темп-ра стеклования составляет соответственно 120 и 55 °С. Теплота плавления Н. ц. (С.З. = 2,44) составляет 5,65 Мдж/кмоль (1350 кал/моль), энтропия плавления 6,322 кдж/(кмоль·К) [1,51 кал/(моль·°С)]. Коэфф. рефракции для Н. ц., содержащих 11,8—12,2% N, равен 1,51.

Ниже приведены нек-рые свойства непластифицированной пленки из Н. ц., содержащих 11,8—12,2% N:

Прочность при растяжении, Мн/м ²	80—120
кгс/мм ²	8—12
Относительное удлинение, %	12—30
Число двойных перегибов до разрушения	40—150
Ударная вязкость, кдж/м ² , или кгс·см/см ²	200—400
Диэлектрич. проницаемость при 25 °С	
частота 60 гц	7,5
» 1 кГц	7,0
» 1 Мгц	6,0
Тангенс угла диэлектрич. потерь	
60 гц	0,03
1 кГц	0,06
Водопоглощение* при 21 °С за 24 ч, %	2—3
Влагопроницаемость при 21 °С, кг/(м·сек·н/м ²)	0,04—0,56
г·см/(см ² ·ч·мм рт.ст.)	(0,2—2,8)·10 ⁻⁶
Водопроницаемость при 21 °С, см ³ /(сек·н/м ²)	0,23·10 ⁻¹²
см ³ ·см/(см ² ·сек·кгс/см ²)	2,3·10 ⁻⁸

* Водопоглощение Н. ц. возрастает с уменьшением степени этерификации.

Нестабилизированные Н. ц. характеризуются низкой атмосферостойкостью и очень низкой термостойкостью (особенно Н. ц., не содержащие воды). Так, при эксплуатации в обычных атмосферных условиях Н. ц. полностью разрушаются менее чем через 3 мес. При нагревании Н. ц. начинают разлагаться уже при 40—60 °С, причем скорость разложения быстро возрастает с повышением темп-ры, а также в присутствии следов к-т, щелочей и примесей, образующихся при синтезе Н. ц. (напр., продуктов окисления и гидролиза целлюлозы). Разложение сопровождается выделением окислов азота, формальдегида, глиоксаля, нитрилов, муравьиной и синильной к-т. Термич. разложение Н. ц. — самоускоряющийся процесс, особенно в присутствии кислорода; при быстром нагреве распад Н. ц. может закончиться вспышкой и взрывом. Темп-ра воспламенения зависит от скорости подвода тепла: 190 °С — при достаточно медленном нагревании, 160—170 °С — при быстром. Энергия активации термич. распада коллоксилина на воздухе 119—142 Мдж/кмоль (28,4—33,9 ккал/моль), в атмосфере азота 142—162 Мдж/кмоль (33,6—38,8 ккал/моль); тепловой эффект распада пироксилинов на воздухе и в вакууме соответственно 3.15 и 2,15 Мдж/кг (750 и 515 кал/г). Введение в Н. ц. стаби-

лизаторов (напр., дифениламина, производных мочевины) повышает их атмосферостойкость и термостойкость.

Растворимость Н. ц. в различных растворителях зависит от степени замещения. Низкозамещенные Н. ц. (0,5—2% N) растворимы при комнатной темп-ре только в 6%-ном р-ре NaOH, при содержании 9—11% N — в этиловом спирте, в смеси спирта и толуола. Н. ц., содержащие 11—12,7% N (С. З. = 2—2,5), растворимы в кетонах, сложных эфирах (напр., этилацетате), уксусной к-те, фурфуроле, метаноле, диоксане, этиленгликоле, циклогексаноле, нитробензоле. Универсальным растворителем Н. ц., содержащих 10,5—14,4% N (С. З. = 1,8—3), служит ацетон. Н. ц. любой степени замещения нерастворимы в воде и в неполярных растворителях (напр., в бензоле, ССl₄).

Н. ц. не устойчивы к действию к-т и щелочей. Разб. минеральные к-ты вызывают медленную денитрацию Н. ц. Щелочи, к тому же, омыляют и разрушают Н. ц., особенно быстро — спиртовые р-ры щелочей. Поэтому при денитрации щелочью получают обычно разрушенную целлюлозу. Для снижения деструкции до минимума Н. ц. омыляют водными р-рами гидросульфида натрия (NaSH) или аммония (NH₄SH) при 35 °С.

Получение. Для получения Н. ц. применяют коротковолокнистую хлопковую целлюлозу (линт). Технология получения Н. ц. включает след. стадии: 1) приготовление нитрующей смеси; 2) подготовка (рыхление и сушка) целлюлозы; 3) нитрация целлюлозы; 4) стабилизация и обезвреживание. Разрыхленную и высушенную целлюлозу при получении, напр., коллоксилина нитруют смесью, состоящей из 20—25% азотной к-ты, 55—60% серной к-ты и 18—20% воды, в специальных аппаратах (нитраторах) или в центрифугах при 30—45 °С и модуле ванны 40—50 (отношение массы нитрующей смеси к массе целлюлозы). В зависимости от темп-ры продолжительность процесса составляет 20—50 мин. При получении пироксилинов состав нитрующей смеси (20—30% HNO₃, 60—70% H₂SO₄ и 5—10% H₂O), а также условия нитрации другие. Чем выше содержание воды, тем ниже степень полимеризации. Максимальная (2,8) степень замещения Н. ц. достигается при содержании воды в нитрующей смеси 3,5—5%. После завершения нитрации образовавшийся продукт отжимают от кислотной смеси и многократно промывают холодной и горячей водой, слабым р-ром соды и снова водой. Затем Н. ц. отжимают и выпускают в виде рыхлой волокнистой массы желтоватого цвета. Хранят Н. ц. с содержанием воды 20—35%. Если необходимо, Н. ц. обезвреживают, вытесняя воду спиртом. Требуемая степень полимеризации, а соответственно и вязкость получаемых р-ров Н. ц. достигаются их кипячением в воде при 125—140 °С под давлением 2—3 Мн/м² (20—30 кгс/см²).

Н. ц. фракционируют растворением или (что более целесообразно) дробным осаждением водой или гептаном из ацетоновых р-ров.

Применение. Области применения Н. ц. зависят от содержания в них азота. В СССР коллоксилин применяют для производства пластмасс (*этролов*), целлулоида, для приготовления лаков и эмалей (см. *Эфироселлюлозные лаки и эмали*), клеев. Коллоксилин, содержащий 11,5—12,2% N, используют в производстве бездымного пороха, динамитов и др. взрывчатых веществ, для желатинизации жидких нитроэфиров (напр., нитроглицерина). Пироксилины применяют для получения бездымного пороха.

За рубежом Н. ц. применяют для производства целлулоида, лаков и в очень небольших количествах кино- и фотопленки. Основные фирменные названия Н. ц.: америт, дуко, геркулес CN, геркулес (США); эксонайт (Великобритания); камфолоид (Япония); гелларидин (ФРГ), токолит (Австрия).

Основной недостаток Н. ц. — горючесть, поэтому они вытесняются др. полимерами (напр., ацетатами целлюлозы и различными синтетич. полимерами).

Продукт взаимодействия целлюлозы (древесины) с конц. HNO₃ впервые получен в 1832 А. Бракконо.

Лит.: Ушаков С. Н., Эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе, М.—Л., 1941; Роговин З. А., Химия целлюлозы, М., 1972; Закощиков А. П., Нитроцеллюлоза, М., 1950; Седлис В. О., Эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе, Л., 1958; Козлов П. В., Физико-химия эфироселлюлозных пленок, М., 1948; Никитин Н. И., Химия древесины и целлюлозы, М.—Л., 1962; Справочник по пластическим массам, под ред. М. И. Гарбара [и др.], т. 2, М., 1969, с. 196.

НИТРИЛОВ ПОЛИМЕРЫ (polynitriles, Polynitrile, polynitriles).

Нитрилы (Н.) — соединения, содержащие в молекуле одну (моонитрилы), две (динитрилы) или более нитрильных групп — CN, связанных с алифатич. или ароматич. радикалом. Свойства Н. приведены в таблице.

Свойства нитрилов

Нитрил	Темп-ра плавления, °С	Темп-ра кипения, °С	Показатель преломления n _D ²⁰	Плотность при 15 °С, г/см ³
Ацетонитрил CH ₃ C≡N	-44,9	81,6	1,3442*	0,7828*
Пропионитрил C ₂ H ₅ C≡N	-91,85	97,1	1,3683	0,7867
Бутиронитрил n-C ₄ H ₉ C≡N	-111,9	117,6	1,3860	0,7954
Вензонитрил C ₆ H ₅ C≡N	-13,8	191,1	1,5306	1,0095
Трифторацетонитрил CF ₃ C≡N	—	-63,9	—	—

* При 20 °С.

Н. довольно токсичны. Напр., предельно допустимое содержание паров ацетонитрила в воздухе 0,002 мг/л.

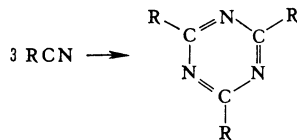
Несмотря на высокую реакционную способность нитрильной группы, при действии каталитич. кол-в веществ кислого или основного характера при обычном и при повышенных давлениях образуются не полимеры, а димеры или циклич. тримеры (см. ур-ние реакции).

Основные методы получения Н.: дегидратация амидов или аммонийных солей карбоновых к-т; алкилирование щелочных солей синильной к-ты галогеналкилами или алкилсульфатами; окислительное алкилирование (одновременное алкилирование и дегидрирование) углеводородов или нек-рых их производных.

Полинитрилы (П.) — полимеры общей формулы [—C≡N—]_n, где R — алифатич. или ароматич. радикал.

В макромолекулах П. может содержаться также довольно значительное число связей —C=C—, а в П., полученных полимеризацией RCH₂C≡N, — триазинные или пиридиновые циклы.

П. — аморфные вещества, цвет к-рых в зависимости от мол. массы и степени сопряжения двойных связей изменяется от красно-коричневого до черного. Мол. масса растворимых П. не превышает нескольких тысяч. Характеристич. вязкость р-ров П. в конц. H₂SO₄ достигает 0,2 дл/г. П. растворимы в сильных конц. минеральных к-тах (H₂SO₄, HCl, H₃PO₄), несколько хуже — в нек-рых органич. к-тах (в конц. муравьиной, уксусной, трифторуксусной) и нерастворимы в большинстве органич. растворителей. Вследствие высокой жесткости полисопряженных цепей и сильного межмолекулярного взаимодействия большинство П. непластич. и хрупки за исключением П. на основе высших алифатич. Н. (напр., пропионитрила, капронитрила); по-



следние размягчаются при темп-рах не ниже 180 °С. Для П. характерны парамагнетизм и полупроводниковые свойства. Электр. проводимость П. при комнатной темп-ре составляет 10^{-11} — 10^{-5} ом⁻¹.см⁻¹, энергия активации проводимости — от 0,1 до 0,5 эв.

П. характеризуются высокой химич. и термич. стабильностью. Напр., полибензонитрил гидролизуетеся по связям —С=N— только при темп-рах выше 200 °С и в присутствии катализаторов [H₂SO₄(30%) + ZnCl₂ или AlCl₃]. Продукт гидролиза — бензойная к-та.

Устойчивость к термоокислительной деструкции определяется природой боковых заместителей (R) и степенью сопряжения. Темп-ра разложения политрифторацетонитрила выше 500 °С.

П. получают полимеризацией комплексов Н. с к-тами Льюиса (напр., с ZnCl₂, AlCl₃, GaCl₃, SnCl₄) при темп-рах выше 200 °С. Сокатализаторами служат те же вещества, что и при обычной катионной полимеризации винилового мономера. В качестве одного из промежуточных продуктов полимеризации образуются циклич. тримеры.

Полимеры, подобные П., получают также при поликонденсации амидов или амонийных солей карбоновых к-т с отщеплением воды в присутствии больших количеств к-т Льюиса, карбидов металлов и др. водотнимающих агентов.

П. впервые синтезированы В. А. Каргиным, В. А. Кабановым и В. П. Зубовым в 1964. Промышленного применения пока не нашли.

Лит.: Oikawa E., Moni K., Saito G., Bull. Chem. Soc. Japan, 39, № 6, 1172 (1966); Комарова О. П. и др. I. Высокомолекуляр. соед., 9А, № 2, 336 (1967). В. П. Зубов.

НИТРИЛСИЛОКСАНОВЫЕ КАУЧУКИ — см. *Кремнийорганические каучуки*.

НИТРОЛАКИ — см. *Эфироцеллюлозные лаки и эмали*.

НИТРОН — см. *Полиакрилонитрильные волокна*.

НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗА — см. *Нитраты целлюлозы*.

НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ ЛАКИ И ЭМАЛИ — см. *Эфироцеллюлозные лаки и эмали*.

НОВОЛАЧНЫЕ СМОЛЫ, нов о л а к и (novolaks, Novolake, novolaques) — термoplastичные олигомерные продукты поликонденсации фенолов с альдегидами (гл. обр. с формальдегидом). Получают их в кислой среде в присутствии катализаторов — соляной, шавелевой к-ты, реже H₂SO₄, при избытке фенола. Н. с. — линейные олигомеры, в молекулах к-рых фенольные ядра соединены друг с другом метиленовыми мостиками. В отличие от *резольных смол*, в Н. с. практически отсутствуют метилольные группы, вследствие чего для их отверждения при переработке необходимо вводить отвердитель (обычно гексаметиленetetрамин).

Н. с. выпускают в виде стеклообразных кусков, чешуек или гранул от светло-желтого до темно-коричневого цвета; средняя мол. масса 500—900; темп-ра каплепадения по Уббелоду 90—130 °С; они легко растворяются в спиртах, сложных эфирах, кетонах и водных р-рах едких щелочей, обычно содержат 1—7% несвязанного фенола. Н. с. применяют в производстве пресс-материалов (см. *Фенопласты*), абразивных изделий, литейных форм, лаков и пенопластов. Подробнее см. *Феноло-формальдегидные смолы*. Ю. В. Горохолинский.

НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ (nucleic acids, Nucleinsäuren, acides nucléiques).

С о д е р ж а н и е:

Способы выделения	382
Химическое строение	382
Макромолекулярная структура дезоксирибонуклеиновой к-ты	385
Матричный синтез	386
Физические свойства	388
Функции дезоксирибонуклеиновой к-ты. Ее химическая модификация	391
Функция рибонуклеиновой к-ты. Ее роль в синтезе белка	394
Анализ	395
Синтез	396

Нуклеиновые кислоты — один из двух важнейших классов биополимеров; входят в состав каждой клетки, каждого вируса. Название Н. к. происходит от слова nucleus (ядро).

Н. к. делятся на 2 химически различных типа: дезоксирибонуклеиновую кислоту (ДНК) и рибонуклеиновую кислоту (РНК). У высших организмов ДНК сосредоточена гл. обр. в клеточном ядре. У бактерий нет, строго говоря, отдельного дифференцированного ядра и ДНК собрана в специальной органелле — хромосоме. Роль ДНК в природе — хранение и передача потомству генетич. информации, т. е. программирование структуры всех синтезируемых клеткой белков. Однако непосредственно в синтезе белков ДНК не участвует. Эту работу выполняет сосредоточенная в основном в цитоплазме РНК, к-рая особым образом копируется с ДНК (см. ниже). Так. обр., ДНК есть хранилище генетич. информации в клетке, а РНК — инструмент, с помощью к-рого информация реализуется. Оба типа Н. к. обязательно входят в состав всех живых организмов. Особняком стоят вирусы, к-рые могут содержать одну РНК. Содержание ДНК в клетках чрезвычайно постоянно и инвариантно: после деления все клетки данного вида содержат ее в одинаковом количестве. Перед новым делением ДНК в точности удваивается. Бурно растущие, быстро размножающиеся и синтезирующие много белка клетки (бактерии, дрожжи, эмбриональные ткани, опухоли, железы) содержат относительно много РНК (у дрожжей до 10% от сухой массы). В клетках, прекративших рост, ее гораздо меньше.

Способы выделения

Источником получения ДНК обычно является выточкой железа (тимус) телят, т. к. в ее клетках ядра составляют больше половины объема. Для получения РНК удобнее всего использовать дрожжи. Н. к. всегда тесно связаны с белками в нуклеопротеидных структурах. Для их освобождения проводят денатурацию белков добавлением к взвеси клеток (предварительно вскрытых путем разрушения их оболочки) р-ра фенола высокой концентрации, а также нек-рых детергентов (напр., додецилсульфата) или хлороформа. Обычно фенольная депротеинизация ведется так, что фенола дается большой избыток и после отстаивания или центрифугирования образуются два слоя: внизу — фенол, насыщенный водой, сверху — вода, насыщенная фенолом. Денатурированные белки сосредоточиваются в нижнем слое и у границы раздела, Н. к. — в верхнем водном слое, откуда их осаждают спиртом. При фенольной экстракции возможно частичное фракционирование Н. к. на ДНК (растворяется преимущественно при рН9) и РНК (растворима и при рН5). Однако полностью отделить ДНК и РНК друг от друга удается только дополнительным воздействием специфическими гидролитич. ферментами: ДНК-азой и РНК-азой. Эти ферменты добываются из поджелудочной железы рога-того скота, подвергаются тщательной очистке и кристаллизации. Действуя ДНК-азой, разрушают ДНК и получают чистую РНК. С помощью РНК-азы очищают ДНК от РНК. После ферментативной обработки полученные продукты снова подвергают фенольной депротеинизации с последующим осаждением Н. к. спиртом.

Химическое строение

Цепи главных валентностей Н. к. образованы попеременно молекулами сахаров (пентоз) и молекулами фосфорной к-ты, соединяющими 3'- и 5'-атомы соседних пентоз фосфодиэфирными связями. Разница между РНК и ДНК (рис. 1) состоит в том, что в последней отсутствуют 2'-гидроксилы в пентозном цикле (дезоксирибоза вместо рибозы). Это отличие делает ДНК хи-

мически более инертной, сообщает ей устойчивость к щелочному гидролизу; концевой пентозный цикл ДНК оказывается устойчивым к окислению HIO_4 (требующему двух гидроксильных в β -положении). В цепи главных валентностей к 1'-атому пентозного цикла присо-

лу концевому звена (этот гидроксил должен быть свободен от фосфатной группы). Следовательно, рост цепей Н. к. происходит всегда в направлении от 5'-атома С к 3'-атому. Такова специфичность биокатализаторов-ферментов.

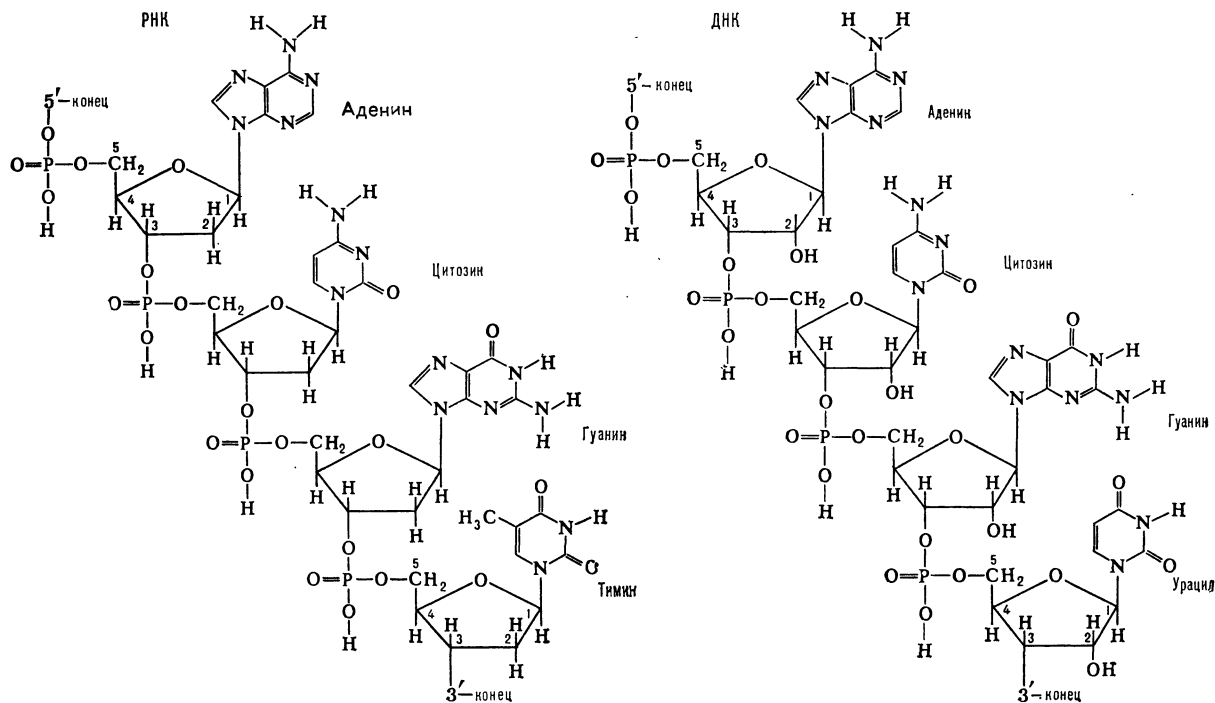


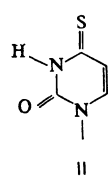
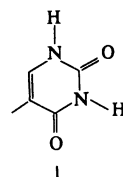
Рис. 1. Первичные структуры нуклеиновых кислот.

единены боковые группы — 2 различных пуриновых основания (аденин и гуанин) и 2 пиримидиновых (цитозин и тимин — в ДНК, цитозин и урацил — в РНК; в этом еще одно различие между 2 типами Н. к.). Н. к. способны диссоциировать на протоны (в каждой фосфатной группе) и полианионы. Они довольно сильные к-ты, показатель диссоциации этих дважды этерифицированных фосфатных групп $\text{pK} = 1,5$.

Т. обр., Н. к. — это сополимеры 4 типов мономерных звеньев, называемых нуклеотидами. На рис. 1 изображены все 4 разных нуклеотида, следующие друг за другом. На самом деле в цепи Н. к. различные нуклеотидные звенья могут чередоваться любым, самым замысловатым образом. Существенно другое — порядок чередования 4 типов звеньев в этом сополимере детерминирован с абсолютной точностью и не допускает никаких флуктуаций. Если в половой клетке стойко изменяется даже одно звено в цепи ДНК из десяти миллиардов звеньев, то это уже наследственная мутация, т. е. передаваемое по наследству изменение, к-рое чаще всего губительно для организма.

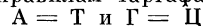
Нуклеотид состоит из ковалентно связанных молекул пентозы, фосфорной к-ты и азотистого основания. Если от такого звена отщепить фосфорную к-ту, получим нуклеозид (их названия: аденозин, гуанозин, тимидин, цитидин и уридин). Цепь Н. к. несимметрична вследствие того, что фосфорная к-та, соединяющая попарно все нуклеозиды, присоединена к пентозе в двух структурно различных положениях: к 3'-атому С и к 5'-атому С. Поэтому полинуклеотидная цепь векториальна, ей можно условно приписать направление. Все известные сейчас синтетич. ферменты, ведущие реакции наращивания полинуклеотидных цепей, присоединяют очередное звено всегда только к 3'-гидроксилу

Наряду с указанными главными пуриновыми и пиримидиновыми основаниями в состав ДНК входят в небольшом количестве т. наз. м и н о р н ы е о с н о в а н и я: 5-метилцитозин, 6-N-метиладенин, 1-метилгуанин, N²-диметилгуанин. В разных типах РНК (транспортной и рибосомной) суммарное количество минорных оснований достигает 10% и они весьма разнообразны. По большей части это продукты метилирования главных оснований (напр., 1-метилгуанин, N²-диметилгуанин) или их гидрирования (5,6-дигидроурацил); продукт дезаминирования аденина — гипоксантин и его метилированная форма — 1-метилгипоксантин. Наконец, в небольших количествах имеются азотистые основания, сильно отличающиеся от главных по своему



строению, напр. псевдоурацил (I) и пиримидины, содержащие тиогруппу (II). Роль минорных оснований окончательно не выяснена. Возможно, что своеобразие в расположении минорных оснований важно для того, чтобы деструктивные клеточные ферменты могли отличать свои Н. к. от чужеродных, напр. бактериальных или вирусных. Анализ Н. к. начинают с того, что расщепляют полимерную цепь в основном до нуклеозидов (с помощью 70%-ной HClO_4 в течение 1 ч при нагревании до 100 °C) и образовавшуюся смесь четырех типов нуклеозидов разделяют хроматографией (на бумаге или на ионообменнике) или электрофорезом.

В ДНК (но не в РНК) содержание различных звеньев подчиняется правилам Чаргафа:



где А, Т, Г, Ц — количества соответственно аденина, тимина, гуанина и цитозина. Эти правила были проверены на громадном числе объектов и оказывались точными за очень редкими исключениями (напр., для ДНК бактериофага ФХ174). Из правил Чаргафа, в совокупности с рентгеноструктурными данными, можно сделать очень важные заключения о макромолекулярной структуре ДНК.

Соотношение между А и Г зависит от конкретного объекта. Т. наз. фактор специфичности ДНК (Г/А) меняется у разных видов микроорганизмов в пределах 0,45—2,8 (Белозерский и Спирий). У высших растений и животных это соотношение составляет 0,55—0,93.

Макромолекулярная структура дезоксирибонуклеиновой К-ты

В выяснении строения макромолекулы ДНК решающую роль сыграл рентгеноструктурный анализ волокон, вытянутых из литиевой соли ДНК (Уилкинс). Рентгенограммы этих волокон бедны (всего ок. 100 рефлексов), т. к. кристаллическая структура несовершенна. Однако основные топологические принципы упаковки получаются довольно непосредственно из анализа рентгеноструктурной картины: 1) полимерная цепь ДНК — двухзаходная спираль, 2) боковые группы, т. е. азотистые основания, заполняют всю внутреннюю часть спирали, укладываясь в ней подобно столбику монет.

Выше уже рассмотрена т. наз. первичная структура Н. к., т. е. ковалентные связи между атомами и звеньями полимерной цепи (см. рис. 1). Но наряду с первичной у ДНК существует вторичная структура, т. е. регулярная пространственная конформация полимерной цепи, определяемая молекулярными силами между ковалентно насыщенными атомами и группами. Существование двухспиральной вторичной структуры ДНК (рис. 2) было доказано Уотсоном и Криком в 1953. Причины образования такой своеобразной структуры заключаются в следующем.

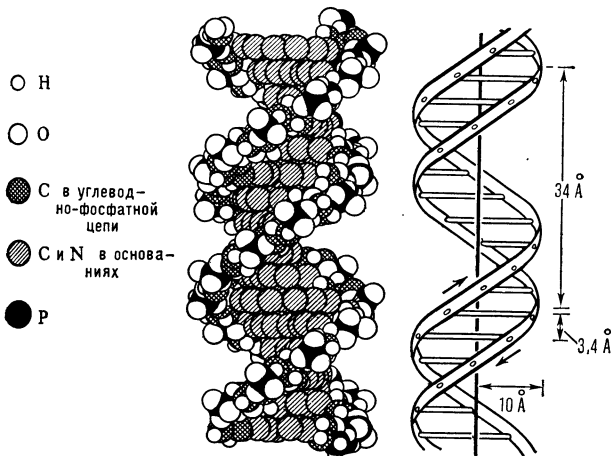


Рис. 2. Схема вторичной структуры дезоксирибонуклеиновой кислоты (модель Уотсона и Крика).

Боковые группы ДНК, а именно пиримидиновые и пуриновые основания, стремятся создать параллельные слои внутри спирали, т. к. таким путем лучше всего насыщаются их вандерваальсовы взаимодействия. Кроме того, из соображений равенства поперечных сечений спирали явствует, что рядом с пиримидиновым основанием всегда должно быть пуриновое и наоборот. Между этими основаниями могут возникать водородные связи. Детальное рассмотрение всех возможностей приво-

дит к однозначному решению, изображенному на рис. 3. Аденин способен образовать 2 водородные связи только с тимином, а гуанин — 3 водородные связи с цитозином. Поскольку реализуется структура с максимально возможным числом водородных связей, то против каждого аденина, принадлежащего одной из нитей двухзаход-

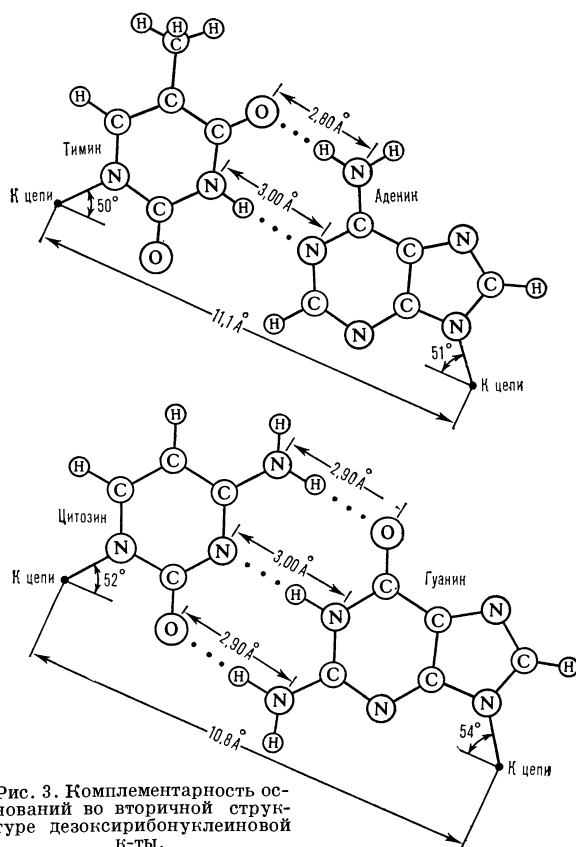


Рис. 3. Комплементарность оснований во вторичной структуре дезоксирибонуклеиновой К-ты.

ной спирали, лежит тимин во второй нити и против каждого гуанина находится цитозин. Подобная картина спаривания оснований А — Т и Г — Ц носит название принципа комплементарности Уотсона — Крика.

Т. о., обе спирали в двухниточной структуре ДНК зависимы друг от друга. Структура одной из них полностью детерминирует структуру второй.

Матричный синтез

Ни один из известных химич. приемов получения регулярных сополимеров не позволяет синтезировать длинную полимерную цепь с полным повторением всего чередования различных мономеров при соблюдении математич. точности и безошибочности. Клетка же при делении передает обеим дочерним клеткам весь свой комплект генетич. информации, т. е. полные цепи ДНК, идентичные той цепи, к-рая содержится в материнской клетке. Единственное возможное объяснение этому явлению можно дать на основе идеи о матричном синтезе, т. е. о принудительном наборе цепи ДНК из 4 типов мономеров под влиянием шаблона, или матрицы, к-рая навязывает порядок чередования звеньев в сополимере.

Идея о матричном синтезе высказывалась давно как некая умозрительная абстракция. Принцип комплементарности придает ей вполне ясный физич. смысл. При синтезе новых цепей ДНК двойная спираль нару-

шается на нек-ром участке. Взамен разорванных водородных связей возникают новые благодаря сорбции мономеров на освободившихся местах. Мономеры будут сорбироваться из р-ра с соблюдением принципа комплементарности. Затем происходит поликонденсация (мономерами являются нуклеозидтрифосфаты и при каждом акте реакции отщепляется пирофосфат) и вместо одной двойной спирали ДНК образуются 2 идентичные двойные спирали. Каждая дочерняя спираль имеет в своем составе одну материнскую неповрежденную нить, послужившую матрицей, и одну вновь синтезированную. Но обе дочерние спирали структурно неотличимы друг от друга. Этот процесс наз. полуконсервативной редупликацией (или удвоением). Термин «полуконсервативная» указывает на то, что макромолекула материнской ДНК разделена пополам между потомством.

Синтез ДНК — ферментативный процесс. Это означает, что существует специальный фермент (белок ДНК-полимераза), к-рый образует комплекс с концом растущей цепи и с молекулой мономера и ускоряет поликонденсацию. Реакция не идет без фермента и без ДНК-матрицы. Фермент не селективен по отношению к 4 типам мономеров. Он может образовать комплекс с любым из них. Отбор правильного мономера происходит автоматически благодаря принципу комплементарности.

В самой структуре двойной спирали заложен принцип матричного синтеза и редупликации ДНК. Физич. основой правильного функционирования матрицы при синтезе ДНК являются молекулярные силы — взаимодействия А с Т и Г с Ц посредством водородных связей. Принцип полуконсервативной редупликации ДНК подвергся весьма детальной и полной проверке и сейчас является одним из самых значительных завоеваний биологии. науки.

Второй не менее важный процесс — синтез РНК по ДНК — наз. транскрипцией. Этот процесс осуществляется с помощью фермента РНК-полимераза. Образование водородных связей между нитью ДНК и нитью РНК происходит так же, как между двумя комплементарными нитями ДНК. Тот факт, что одно из пиримидиновых оснований, тимин, заменено на урацил, никак не сказывается на способе спаривания, т. к. метильная группа, отличающая тимин от урацила, находится в положении 5 и не участвует в образовании водородных связей.

Транскрипция в принципе протекает почти так же, как редупликация. Главное отличие ее в том, что транскрибируется в каждой области молекулы ДНК лишь одна из двух нитей, вторая остается инертной. При этом транскрипция разных областей ДНК может происходить с разных нитей. Но в каждом месте матрицей служит лишь одна из двух комплементарных нитей ДНК. ДНК содержит особые области, т. наз. промоторы, к к-рым прикрепляется фермент РНК-полимераза — специфич. катализатор поликонденсации рибонуклеозидтрифосфатов. Этот фермент получен в чистом виде и изучен в модельных внеклеточных условиях. От областей, специфически узнаваемых ферментом, начинается транскрипция, причем фермент перемещается вдоль вновь синтезируемой цепи РНК в направлении от 5' к 3'-атому рибозы.

Выше уже отмечалось, что каждая цепь ДНК имеет направление, т. е. представляет собой вектор (или асимметрична в пространстве). Более того, обе цепи ДНК в двойной спирали антипараллельны, т. е. направлены в противоположные стороны. Транскрипция происходит в одних местах с одной, в других — со второй цепи ДНК. При этом молекулы фермента движутся то в одном, то в обратном направлениях, как это указывает положение соответствующего промотора. В силу однониточности РНК, она не может образовать

длинные спирали Уотсона — Крика. В цепи РНК образуются, благодаря наличию случайных комплементарных отрезков цепи, внутренние короткие спиральные участки, перемежающиеся с бесструктурными областями типа статистических клубков (рис. 4). Отметим, что у небольших бактериофагов типа ФХ174 ДНК также однониточна. При этом ее вторичная структура такая же, как у нитей РНК.

Кроме случайных коротких автокомплемтарных участков, у нитей РНК имеются и более длинные закономерные области комплементарности, к-рые заставляют соприкасающиеся участки цепей РНК образовывать спиральные складки. Функциональное значение этих складок еще не ясно. Возможно, что в этих участках происходит «узнавание» цепей РНК специфич. белками.

Матричный синтез в живой природе не ограничивается случайной редупликацией ДНК и транскрипцией РНК. Синтез белка происходит также путем набора аминокислотной последовательности на матрице. В этом случае матрицей служит РНК, и физич. механизм, осуществляющий работу матрицы, сводится все к тому же принципу комплементарности. О матричном синтезе в небологии. системах см. Матричная полиреакция.

Физические свойства

Макромолекулы ДНК ведут себя как деформируемые жесткие стержни. Полуэластичные цепи изгибаются при тепловом движении плавно, как стальная проволока. Однако при большой длине они многократно меняют свое направление и образуют в конечном счете клубки. Размеры этих клубков таковы, как если бы полимер представлял собой свободно-сочлененную цепь, состоящую не из мономерных, а из гораздо более длинных звеньев — т. наз. статистич. сегментов (см. Гибкость макромолекулы). У ДНК статистич. сегмент имеет длину порядка 900—1000 Å, т. е. содержит ок. 300 мономерных звеньев. Следовательно, ДНК — жесткая пружина, к-рая на больших протяжениях все же обнаруживает известную гибкость.

Цепи ДНК очень велики. Установлено, что каждая хромосома содержит одну двухнитевую цепь ДНК. Следовательно, у бактерий длина цепи составляет 10 000—20 000 статистич. звеньев, а у высших организмов — в десятки раз больше. Однако при извлечении ДНК из клеток она чаще всего подвергается фрагментации до кусков порядка 100—300 статистич. звеньев. Все эти цепи ДНК достаточно велики, чтобы вести себя как гауссовы клубки.

У РНК статистич. сегмент гораздо короче (ок. 100 Å), что вполне согласуется с рассмотренной выше вторичной структурой РНК. Для ДНК была установлена связь между гидродинамич. свойствами, характеристич. вязкостью, константой седиментации и мол. массой. В большинстве препаратов ДНК, получаемых из клеток бактерий или высших организмов, мол. масса достигает 10^7 — $3 \cdot 10^7$. По-видимому, в процессе освобождения ДНК от белка длинные цепи рвутся случайным образом на подобные фрагменты. Разрывы вызваны гидродинамич. сдвигами силами или градиентом скорости.

С помощью гидродинамич. методов (включая обработку ультразвуком) удается разбить макромолекулы ДНК на фрагменты все более низкой мол. массы. Построены диаграммы констант седиментации и характеристич. вязкости, пригодные для измерения мол. масс ДНК, не превосходящих 10^7 . У ДНК вирусов, в частности бактериофагов, мол. массы гораздо более



Рис. 4. Вторичная структура рибонуклеиновой кислоты.

высокие. Соблюдая необходимые предосторожности, удается получить фаговую ДНК неповрежденной и монодисперсной, в отличие от ДНК бактерий и высших организмов, к-рая фрагментируется и образует статистич. набор цепей различной длины. Для вирусных ДНК вполне обычны мол. массы от $3 \cdot 10^7$ до $13 \cdot 10^7$. Для определения таких мол. масс по константам седиментации S используются ф-лой Бурги и Херши, к-рая была выведена на основании измерений, произведенных для ДНК ряда бактериофагов:

$$S = 2,4 \cdot 10^{-3} M^{0,543}$$

Калибровка мол. массы ДНК фагов производилась с помощью аналитич. определения количества ДНК в расчете на один вирион. Принято считать, что вся ДНК бактериальной хромосомы состоит из одной длинной непрерываемой двойной цепи (ее масса в случае *Escherichia coli* составляет $2,9 \cdot 10^9$).

Выделить ДНК очень высокой мол. массы без разрывов молекулы весьма затруднительно. Из бактерий удалось получить фрагменты ДНК мол. массы 10^9 , что составляет значительную часть от хромосомы.

РНК отличается гораздо более низкой мол. массой, поскольку транскрипция с ДНК идет по относительно небольшим областям. Большую часть клеточной РНК (по массе) составляет РНК рибосом — специальных телец, в к-рых синтезируется белок. В рибосомы входят три типа РНК. В бактериях рибосомная РНК (рРНК) имеет константы седиментации 5, 16 и 23 единицы Сведберга, что соответствует мол. массам 35 000, 550 000, 1 100 000. В высших организмах соответственно рибосомы содержат РНК с мол. массами 40 000, 700 000, 1 700 000.

Мол. масса РНК (среднемассовая) вычисляется из константы седиментации по эмпирич. ф-ле (при ионной силе 0,15):

$$S = 0,98 \cdot 10^{-2} M_w^{0,56}$$

Кроме рибосомной РНК, в клетке всегда имеются транспортные РНК (тРНК) — семейство близких по структуре полимеров сравнительно низкой мол. массы (25 000—30 000), что соответствует степеням полимеризации 75—900. тРНК, число к-рых в клетке порядка 60, составляют приблизительно $1/10$ от массы всей клеточной РНК.

Матрицы для синтеза белков служат молекулы матричной РНК (мРНК), к-рая транскрибируется с многочисленных областей хромосомы. Мол. массы мРНК достигают $3 \cdot 10^6$ — $5 \cdot 10^6$. Содержание мРНК в бактериальной клетке составляет всего ок. 3% от всей РНК. мРНК в бактериальной клетке быстро расщепляется под действием ферментов, но очень быстро синтезируется. Наблюдаемая в среднем концентрация мРНК является результатом установившегося стационарного процесса распада и синтеза. Остальные типы РНК, как и ДНК, являются вполне стабильными и заметно не разрушаются в течение многих клеточных поколений.

Пуриновые и пиримидиновые основания имеют полосы поглощения в близком ультрафиолете. В результате суммирования парциальных поглощений отдельных нуклеотидов Н. к. обнаруживают полосу поглощения с максимумом вблизи 2600 Å.

Важным свойством Н. к. является гипохромный эффект — уменьшение уд. экстинкции в полосе поглощения, когда ДНК находится в регулярной спиральной конфигурации, по сравнению с экстинкцией в состоянии «аморфного» клубка. По значению гипохромного эффекта (он может достигать 40—45%) можно приблизительно оценивать степень регулярности или степень спиральности ДНК. Следует только учитывать, что гипохромный эффект обусловлен параллельным расположением плоскостей молекул гетероцик-

лич. оснований. Поэтому он не полностью исчезает при нарушении регулярной структуры ДНК, т. к. корреляция между ближайшими звеньями цепи частично сохраняется.

Другой метод оценки степени спиральности основан на измерении оптич. активности. Н. к. образуют спираль только правой конфигурации и вращают плоскость поляризации света вправо. Оптич. активность ДНК лишь в малой степени объясняется оптич. активностью асимметрич. атомов углерода, входящих в сахара. Главный вклад дает асимметрич. структура спиральных цепей как целое. Поэтому при переходе спираль — клубок происходит резкое падение оптич. активности ДНК (при исследовании в видимой области спектра, т. е. вдали от полосы поглощения ДНК).

Образование двойной спирали напоминает кристаллизацию, т. к. при этом возникает система с ближним и дальним порядком. Но кристаллизация эта своеобразна, т. к. в ней участвуют две объединившиеся полимерные цепи. При нагревании ДНК в р-ре происходит плавление упорядоченной спиральной структуры. Плавление ДНК (переход спираль — клубок) — это кооперативный переход, напоминающий фазовые переходы в трехмерных системах (см. *Макромолекула*). Однако переход происходит хотя и резко, но во вполне измеримом темп-рном интервале (в отличие от плавления обычных кристаллов). У ДНК бактериофагов, к-рая вполне гомогенна по своему составу, ширина интервала плавления ΔT (вычисленная путем проведения касательной в центре кривой перехода) составляет ок. 3 °С.

Цепи ДНК бактерий гетерогенны по составу (т. е. по показателю Г/А). Такую гетерогенность полимерных цепей можно назвать блочной, понимая под блоками участки с различным средним составом. В этом случае ΔT достигает 5 °С. У высших организмов степень блочной гетерогенности значительно больше, чем у бактерий, вследствие большей дисперсии по составу. Соответственно и ΔT повышается до 10 °С. Под точкой плавления ДНК, обозначаемой T_m , понимают середину интервала перехода. Эта величина есть функция фактора специфичности ДНК, т. е. отношения Г/А. Между парами Г — Ц образуются 3 водородные связи, а между А — Т и А — У — всего 2. Поэтому T_m линейно растет с ростом содержания пар Г — Ц.

Следить за плавлением ДНК можно по исчезновению гипохромного эффекта или вращения плоскости поляризации, а также по падению характеристик. вязкости р-ра. Цепи ДНК сильно повышают вязкость р-ра вследствие своей вытянутой формы. Переход спираль — клубок вызывает резкое уменьшение вязкости. ДНК в состоянии клубков наз. денатурированной. Как правило, она теряет при денатурации свою функциональную биологич. активность.

В баланс молекулярных сил, поддерживающих двойную спираль, входят водородные связи между азотистыми основаниями в каждой паре, электростатич. силы взаимодействия ионизируемых групп и ван-дерваальсовы (дисперсионные) силы между параллельно расположенными пуриновыми и пиримидиновыми циклами. Влияя на те или иные силы, ослабляя или усиливая их, можно сдвигать точку плавления цепей ДНК. В частном случае можно заставить ДНК плавиться при комнатной темп-ре.

ДНК превращается в клубок при смещении рН как в кислую, так и в щелочную области. В первом случае это объясняется ионизацией NH_2 -групп гуанина, цитозина и аденина и возникающими дополнительными силами кулоновского отталкивания. Во втором случае при рН 12 происходит ионизация енольных групп, образующихся из кетогрупп гуанина и тимина, вследствие чего разрываются водородные связи.

Влияние растворителя на водородные связи между основаниями также весьма ясное. Так, замена воды на

этиленгликоль вызывает укрепление водородных связей и повышает T_m на несколько десятков °C (она становится выше 100 °C). Замена воды на формамид вызывает ослабление водородных связей. В 80%-ном формамиде ДНК хорошо растворима, но переходит в клубок уже при комнатной темп-ре. То же наблюдается и при добавлении мочевины к воде. Денатурированная ДНК способна к обратному переходу клубок — спираль, т. е. к ренатурации при медленном изменении состояния (медленном охлаждении р-ра, называемом «отжигом», или медленном удалении мочевины, формамида или к-ты). При этом ренатурация вирусной ДНК происходит быстро (время порядка минуты) и полно, т. к. в среднем одно столкновение макромолекул из двух дает нужную комбинацию комплементарных цепей.

Бактериальная ДНК ренатурируется гораздо медленнее (время порядка часа) и значительно менее полно, т. к. в смеси из 300 сортов фрагментов лишь одно столкновение из 300^2 , т. е. из 10^5 , эффективно. В ДНК высших организмов имеется некоторая часть (достигающая 30—40%), способная ренатурироваться довольно быстро (за время того же порядка, что и бактериальная ДНК). Эта часть ДНК содержит повторяющиеся или многократно дублированные последовательности нуклеотидов. Наличие «повторов» в цепи ДНК высших организмов, а возможно и бактерий, имеет, по-видимому, глубокое функциональное значение и связано с явлениями регулирования процесса транскрипции.

Функции дезоксирибонуклеиновой к-ты. Ее химическая модификация

Как уже отмечалось выше, в ДНК в форме линейной последовательности нуклеотидов зашифрована структура всех клеточных белков. Т. к. белки составлены из 20 типов аминокислот, а нуклеиновые к-ты из 4 типов нуклеотидов, должен существовать специальный генетич. код, связывающий обе последовательности звеньев. Этот код триплетный: тройка соседних нуклеотидов образует кодон, соответствующий одному аминокислотному остатку белковой цепи. Число возможных кодонов составляет $4^3 = 64$, т. е. оно избыточно для кодирования 20 аминокислот. Поэтому генетич. код является «вырожденным»: в большинстве случаев несколько кодонов соответствуют одной аминокислоте. Генетич. код во всей живой природе универсален, но картина его вырожденности носит на себе отпечаток эволюционной истории.

Код для нек-рых простейших аминокислот вырожден многократно (например, для лейцина — шестикратно). Самый распространенный тип вырожденности кодонов — различие в третьем нуклеотиде при фиксированных первых двух. Это дает чаще всего встречающееся 4-кратное вырождение. Одна из самых сложных аминокислот, триптофан, представлена всего одним кодоном.

Генетич. код представлен в таблице. Всякое химич. изменение ДНК, затрагивающее хотя бы одно из азотистых оснований, может привести к мутации, т. к. изменяется соответствующий кодон, а следовательно, в одном из белков происходит замена аминокислотного звена, изображаемого измененным кодоном. Получается белок с «ошибкой» в одном звене цепи и это изменение наследуется, т. к. при редупликации ДНК измененный кодон повторяется в потомстве. Мутации м. б. спонтанными (самопроизвольными) и индуцированными.

Из уровня спонтанных мутаций у бактерий в расчете на одно поколение рассчитано, что вероятность одной репликационной ошибки при синтезе ДНК составляет порядка 10^{-9} . Эту величину можно рассматривать как отношение скоростей реакций правильной репликации

Генетический код

Первый нуклеотид	Второй нуклеотид				Третий нуклеотид
	У	Ц	А	Г	
У	Фен	Сер	Тир	Цис	У
	Фен	Сер	Тир	Цис	Ц
	Лей	Сер	«Охра»	«Опал»	А
	Лей	Сер	«Янтарь»	Три	Г
Ц	Лей	Про	Гис	Арг	У
	Лей	Про	Гис	Арг	Ц
	Лей	Про	Гли	Арг	А
	Лей	Про	Гли	Арг	Г
А	Изо	Тре	Асн	Сер	У
	Изо	Тре	Асн	Сер	Ц
	Изо	Тре	Лиз	Арг	А
	Мет*	Тре	Лиз	Арг	Г
Г	Вал	Ала	Асп	Гли	У
	Вал	Ала	Асп	Гли	Ц
	Вал	Ала	Глу	Гли	А
	Вал	Ала	Глу	Гли	Г

* У 5'-конца цепи кодон служит инициатором роста белковой цепи и кодирует N-формилметионин у бактерий или метионин у высших организмов.

Примечание. Ала—аланин, Арг—аргинин, Асн—аспарагин, Асп—аспарагиновая к-та, Вал—валин, Гис—гистидин, Гли—глицин, Глн—глутамин, Глу—глутаминовая к-та, Изо—изолейцин, Лей—лейцин, Лиз—лизин, Мет—метионин, Про—пролин, Сер—серин, Тир—тирозин, Тре—треонин, Три—триптофан, Фен—фенилаланин, Цис—цистеин.

ДНК (с соблюдением принципа комплементарности) и ошибочной репликации.

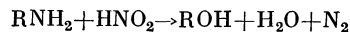
Реальный «уровень шумов», создающий спонтанные мутации, согласуется с тем энергетич. барьером, к-рый защищает правильную репликацию матрицы от ошибочной. Спонтанные мутации — главный фактор изменчивости живых организмов.

Яркие примеры мутированных белков человека — разнообразные гемоглобины, встречающиеся при заболеваниях крови. Изменения одного аминокислотного звена гемоглобина из 287 оказывается достаточно, чтобы вызвать тяжелейшие недуги вследствие нарушения функции этого белка. Химич. анализ белковой цепи позволяет изучить материальную природу каждой конкретной мутации, т. е. понять, какая замена аминокислоты и в каком месте белковой молекулы вызвала нарушение функции. Зная генетич. код, можно легко выяснить, какое изменение претерпел соответствующий кодон. Чаще всего модифицируется лишь одно нуклеотидное звено ДНК.

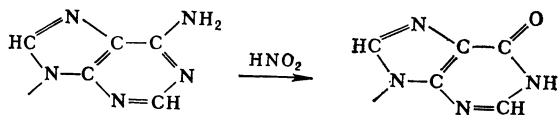
Большая часть мутаций нарушает функцию белков и приносит вред организму. Постепенно такие мутации исчезают в результате естественного отбора. Лишь в редких случаях мутации могут несколько усовершенствовать функциональную активность. Такие полезные для организма мутации закрепляются естественным отбором.

Три кодона в таблице, помеченные символами «янтарь», «охра» и «опал», являются «бессмысленными», т. е. им не соответствует никакая-либо аминокислота. Когда значащий кодон превращается в «бессмысленный», синтез белковой цепи обрывается в соответствующей точке. По всем данным, «бессмысленные» кодоны выполняют свою необходимую функцию — они являются сигналами к окончанию синтеза белковой цепи.

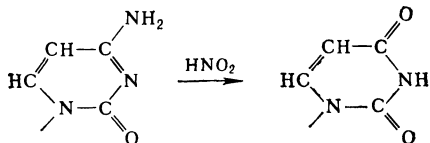
Индукцированные мутации вызываются мутагенными веществами или излучениями. Особенно ясные результаты получаются при изучении мутагенеза на самых простых объектах — бактериофагах и вирусах. Проще всего оказалось действие азотистой к-ты на Н. к., которое сводится к обычному дезаминированию оснований:



В итоге аденин превращается в гипоксантин:

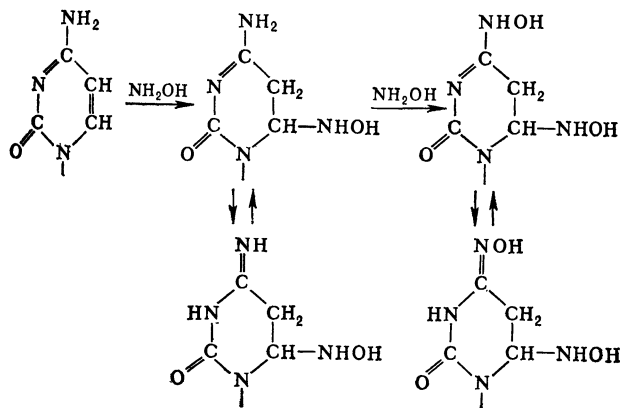


к-рый спаривается водородными связями с цитозином, а не с тимином. Цитозин после дезаминирования превращается в урацил

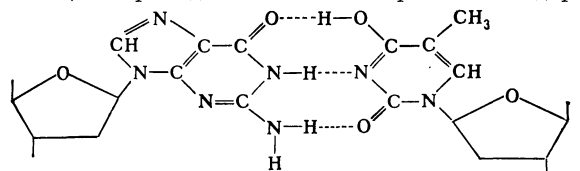


к-рый спаривается с аденином вместо гуанина. Поэтому под действием HNO_2 возникает мутация типа замен пар А — Т на Г — Ц или наоборот. На некоторых очень ясных примерах, напр. мутагенном действии HNO_2 на вирус табачной мозаики, эту схему удалось хорошо подтвердить путем анализа химич. изменений, произошедших в мутированных белках.

Модифицирующее действие гидросиламина сосредоточено на цитозине:

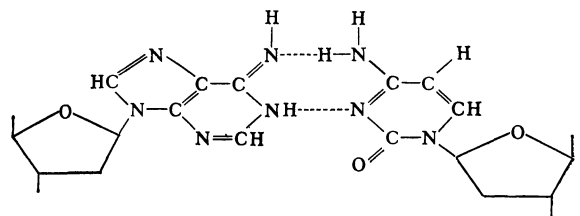


В результате появления группы NH в положении 3 кольца пиримидина начинает спариваться водород-



Гуанин

Тимин (енольная форма)



Аденин (имино-форма)

Цитозин

Рис. 5. «Неправильное» спаривание оснований, служащее причиной спонтанных мутаций.

ной связью с аденином вместо гуанина. Следовательно, этот мутаген стремится создавать замены только в сторону Г — Ц → А — Т.

В самой структуре пуринов и пиримидинов содержатся возможности для неправильных спариваний вследствие таутомерных превращений, кето-енольных и аминиминных переходов. На рис. 5 изображены «неправильные» пары, способные образоваться вследствие таутомерии. Правда, статистич. вес таутомерных форм очень низок, но и мутации образуются очень редко, если на ДНК не воздействуют мутагенными агентами. Хорошим подтверждением роли таутомерии оснований в мутагенезе служит след. факт. Если бактерии подпитывать 5-бром урацилом, то этот пиримидин частично включается в ДНК на место тимина. 5-Бром урацил оказывает при этом сильное мутагенное действие на клетки: вследствие электроотрицательности брома происходит сильное смещение равновесия в пользу таутомерной (енольной) формы, и это основание начинает гораздо чаще образовывать «ошибочную» пару с гуанином, чем это делал тимин. Суммарное число мутаций у бактерий под действием этого агента может достигать нескольких процентов на поколение.

Функции рибонуклеиновой к-ты.

Ее роль в синтезе белка

Как уже отмечалось, функцией РНК является реализация матричного синтеза белка. Выше мы рассмотрели принципы кодирования белковой цепи. Разберем теперь механизм реализации этого принципа. Информация о структуре белка содержится в матричной РНК, к-рая является копией одной из цепей ДНК (с заменой дезоксирибозы на рибозу и тимина на урацил, что не отражается на спаривании оснований). Матричную РНК можно себе представить разбитой на триплеты (кодоны). Нужная последовательность аминокислот на матрице набирается с помощью транспортной рибонуклеиновой к-ты.

Каждая аминокислота присоединяется в клетке к своей тРНК эфирной связью к концевому 3'-гидрокси-рибозы. Образовавшиеся соединения носят название аминоксил-тРНК. Молекулы тРНК имеют вторичную и третичную структуру. Они свертываются так, чтобы образовать возможно большее число водородных связей по принципу Уотсона — Крика. Выращены монокристаллы отдельных тРНК, и одна из них изучена рентгеноструктурным анализом. тРНК образует две полностью спирализованные цилиндрические палочки, сложенные концами под прямым углом.

В «аморфной части» центрального участка цепи тРНК находится триплет оснований, комплементарный кодону (а н т и к о д о н), к-рый и служит для набора аминокислот на матрице.

На рис. 6 изображена работа «машины», синтезирующей белок. В рибосоме, состоящей из двух слипшихся субъединиц разного размера, имеются два участка для сорбции тРНК. В одном из них располагается тРНК, связанная со строящейся, еще незавершенной белковой (пептидной) цепью. Последняя прикреплена к 3'-углероду концевой рибозы сложноэфирной связью. Это соединение наз. пептидил-тРНК. Сама тРНК закреплена своим антикодоном на соответствующем кодоне матричной РНК. Во втором участке сорбируется аминоксил-тРНК с антикодоном, комплементарным к соседнему кодону матрицы. Далее происходит удлинение пептидной цепи на одно звено. Свободная аминогруппа аминоксил-тРНК осуществляет нуклеофильную атаку эфирной связи между пептидной цепью и тРНК в пептидил-тРНК. При этом образуется новая пептидная связь с вновь добавленной аминоксил-тРНК, к-рая превращается в пептидил-тРНК, удлиненную на одно звено.

Т. о., пептидная цепь передается от одной молекулы тРНК, т. наз. донорной, ко второй, акцепторной. Освободившаяся тРНК переходит в р-р. Далее удлиненная на одно звено пептидил-тРНК перемещается в тот сле-

эконуклеазы. Существуют ферменты различной специфичности, ведущие ступенчатый гидролиз, — одни с 5'-, другие с 3'-конца полимерной цепи. Однако возможность постепенного отщепления концевых звеньев ограничена, и чем далее оно продолжается, тем больше возможность путаницы. Поэтому чаще полимерную цепь расщепляют на относительно большие блоки, к-рые разделяют затем хроматографически и исследуют последовательность в пределах каждого блока. Чтобы правильно расставить блоки в цепи, приходится прибегать к различным приемам. Один из них заключается в том, что разбивку на блоки осуществляют двумя независимыми методами. Затем после полного анализа каждого из блоков используются сопоставлениями первой и второй серии фрагментов. Другой прием основан на том, что путем очень краткого импульса радиоактивного предшественника ДНК или РНК (обычно одного из меченых нуклеозидтрифосфатов) осуществляют преимущественную метку полимерной цепи с одного конца.

Провести в жизнь эту программу удалось пока только в случае сравнительно коротких цепей (ок. 400 звеньев). Для тРНК известно уже ок. 30 структурных формул. Для успеха решающее значение имело нахождение ферментов, т. н. эндонуклеаз (они выделяются из микроорганизмов), специфично расщепляющих внутренние эфирные связи цепи РНК. Примером удачного фермента служит гуанил-РНК'аза, способная расщеплять РНК только по остаткам гуаниловой кислоты. При относительно низких темп-рах и за короткое время подобные эндонуклеазы позволяют осуществить разбивку цепи рибонуклеиновой кислоты на большие и притом воспроизводимые блоки.

Из наиболее трудных задач, решаемых в настоящее время, можно упомянуть анализ вирусной РНК с длиной цепи порядка 4500 звеньев и рибосомальной РНК кишечной палочки. Наибольшим достижением явилась расшифровка последовательности нуклеотидов в пределах целого гена (387 звеньев) в вирусной РНК. Для анализа ДНК эта программа еще практически не осуществлялась. Та часть цепи, к-рая кодирует белки, нам известна, т. к. можно определить структурные ф-лы белков (это сделать гораздо легче), а генетич. код изучен. Но в полинуклеотидной цепи имеются дополнительные участки, служащие целям регуляции — запускающие редупликацию и транскрипцию, помогающие управлять этими процессами, а также и другими не менее важными генетич. процессами (напр., рекомбинацией — образованием смешанного потомства). Изучение структурных формул Н. к. обещает пролить свет на многие неизвестные стороны биологич. явлений.

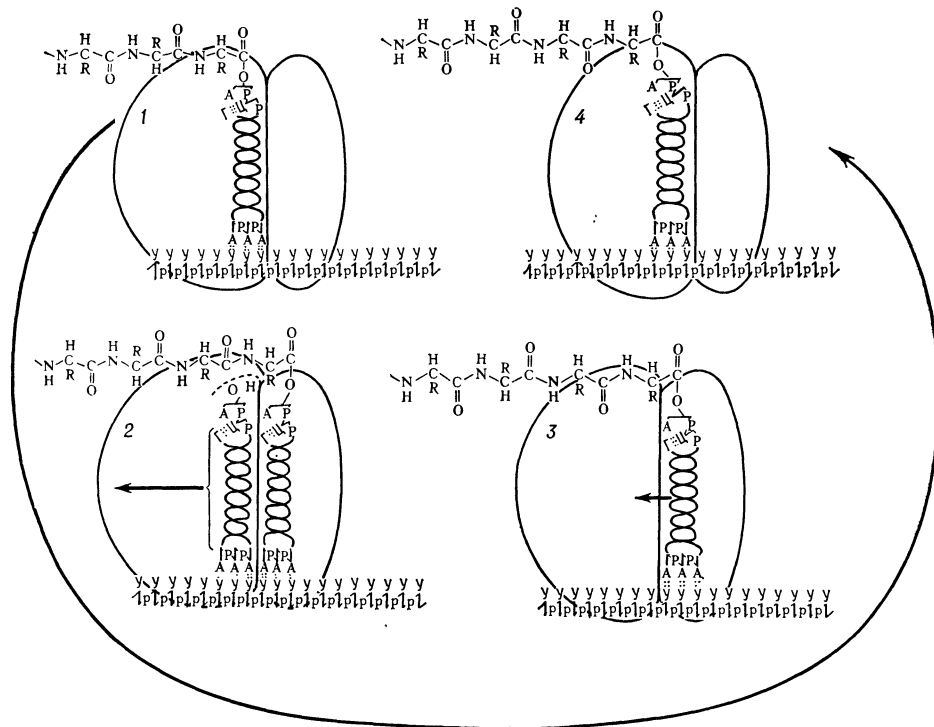


Рис. 6. Циклически работающая «машина», ведущая синтез полипептидной цепи на рибосоме.

цифич. участок рибосомы, где она может вновь выступить в роли донора пептидной цепи. Кроме того, мРНК продвигается относительно рибосомы точно на один триплет, и тогда машина готова к приему след. аминоксил-тРНК. Каждый шаг этого процесса, включая и перемещение (т р а н с л о а ц и ю), доказан многочисленными экспериментами.

Т. о., разные типы РНК являются орудиями, осуществляющими матричный набор аминокислотной последовательности в белковой цепи. Точность набора зависит от связи кодон — антикодон, т. е. в конечном счете определяется принципом комплементарности оснований.

Идентификация антикодона в тРНК проведена весьма убедительными экспериментами. Получены мутанты, содержащие мутационную ошибку в самом антикодоне определенной тРНК. Затем путем полного химич. анализа цепи тРНК показано, какой именно нуклеотид оказался замененным. Здесь и находился антикодон. Связь кодон — антикодон осуществляется тремя нуклеотидами, а не длинной цепочкой. Поэтому возможность ошибок, или «уровень шумов», в процессе т р а н с л а ц и и (так называют синтез белка) выше, чем при редупликации ДНК или транскрипции РНК. Вероятность ошибки при наборе белковой цепи достигает 10^{-4} (вместо 10^{-9} при матричном синтезе дезоксирибонуклеиновой кислоты).

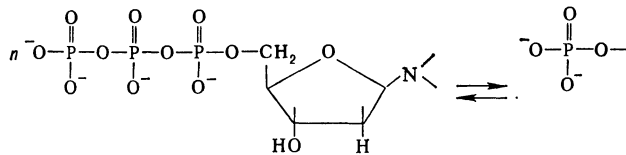
Анализ

Задача определения точного порядка чередования нуклеотидов вдоль цепи исключительно сложна. Можно идти по пути постепенного отщепления звеньев с того и другого концов цепи, для чего служат ферменты

Синтез

Как уже упоминалось, в природе Н. к. синтезируются ферментативно при участии матриц. Исходными моно-

мерами для дезоксирибонуклеиновой и рибонуклеиновой кислот служат нуклеозидтрифосфаты:



(до 10⁶). Эти полимеры оказались чрезвычайно полезными в качестве простых моделей Н. к. Они образуют двойные комплексы полиА — полиУ и полиГ — полиЦ, к-рые имеют структуру двойных спиралей Уотсона — Крика, обнаруживают гипохромный эффект, оптич. активность и др. свойства природных Н. к. Кроме того, эти полимеры послужили самыми простыми матрицами для синтеза полипептидов и позволили расшифровать сразу же четыре кодона — УУУ, ААА, ГГГ, ЦЦЦ, что дало огромный толчок работам по расшифровке генетич. кода и стимулировало дальнейшие усилия по осуществлению полного синтеза полинуклеотидных цепей заданной структуры.

Эти процессы удается реконструировать и воспроизвести *in vitro* на выделенных ферментах и индивидуальных матрицах (вирусных Н. к.). Безошибочность синтеза подтверждается тем, что синтезированная *in vitro* ДНК или РНК бактериофага обладает нормальной инфекционностью (Корнберг, Шпигельман).

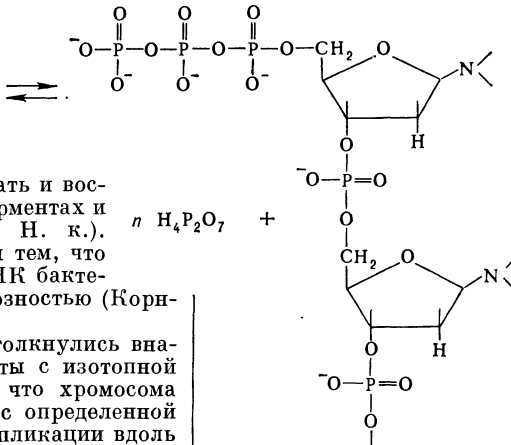
При изучении редупликации ДНК столкнулись вначале с серьезным противоречием. Опыты с изотопной (третичевой) меткой показали (Кэрнс), что хромосома редуплицируется постепенно, начиная с определенной точки и путем продвижения точки редупликации вдоль матрицы. Это трудно согласовать с тем, что ДНК-полимера наращивает цепь ДНК только в направлении от 5'-к 3'-атому дезоксирибозы, а обе цепи в одной макромолекуле ДНК антипараллельны. Следовательно, фермент должен был бы двигаться в разные стороны вдоль обеих цепей.

Оказалось, что дело обстоит иначе. В месте репликации двойная спираль ДНК слегка расплетается и обе цепи реплицируются небольшими фрагментами по 500—1000 мономерных единиц в длину (Оказаки, Сугимото). Эти блоки образуются действительно путем встречного движения ферментов вдоль цепей. Но затем образовавшиеся блоки соединяются встык ковалентными (фосфоэфирными) связями. В итоге происходит как бы направленное продвижение точки репликации вдоль хромосомы. Стыкование блоков осуществляется с помощью специального фермента — полинуклеотидлигазы. Этот фермент получен в чистом виде и хорошо изучен (Гурвич, Вейс, Ричардсон).

В области синтеза Н. к. без копирования заданной природной матрицы также имеются значительные успехи. Т. к. методы классич. органич. химии применительно к Н. к. оказываются чрезмерно сложными, то с их помощью удается синтезировать лишь относительно небольшие олигомеры (до 10—12 нуклеотидов). Решение проблемы синтеза полинуклеотидных цепей достигнуто путем комбинирования химических и биохимических методов. Получение ряда ферментов в чистом виде позволило использовать их для синтеза полинуклеотидных цепей заданной структуры. Первые успехи в этой области относились еще к синтезу полирибонуклеотидов (гомополимеров) с помощью фермента полинуклеотидфосфорилазы (Очоа и Гринберг-Маного). Мономеры служили нуклеозиддифосфатам, поликонденсация шла с выделением ортофосфата.

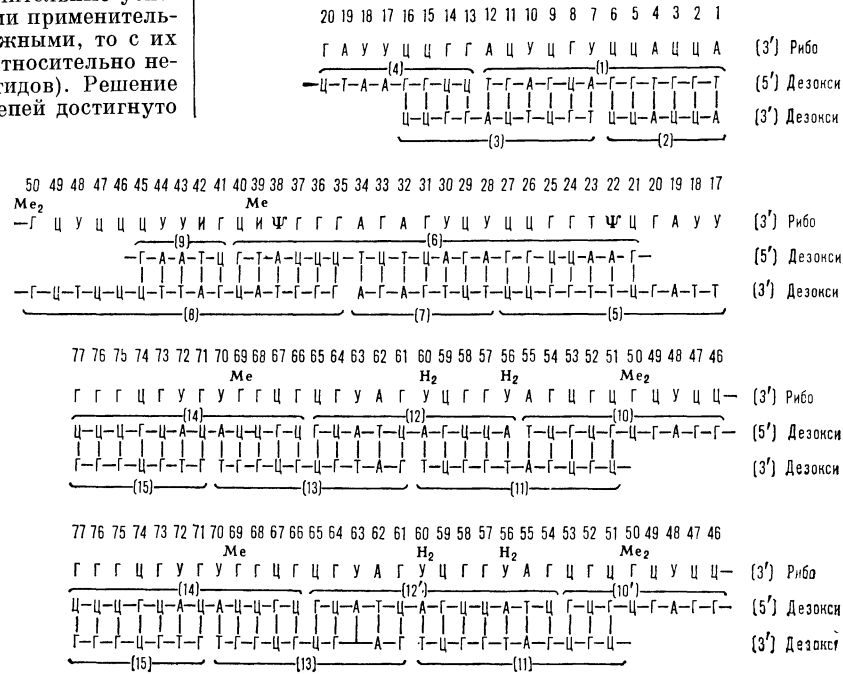
Удалось получить сразу ряд гомополимеров полиА, полиГ, полиУ, полиЦ достаточно высокой мол. массы

Рис. 7. Схема синтеза гена транспортной РНК аланина по Коране. Вся двойная цепь ДНК разбита на 15 олигонуклеотидов, к-рые были синтезированы химически. На схеме видны «липкие концы», соединяющие отдельные блоки, к-рые затем стыкуются с помощью полинуклеотидлигазы. В нижней строке показан др. вариант разбиения на блоки.



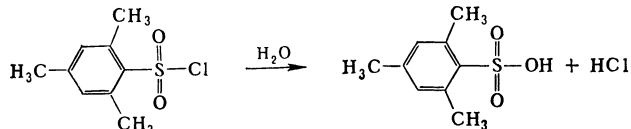
Последние успехи связаны с синтезом небольших областей ДНК, являющихся генами, с к-рых могут транскрибироваться тРНК (Корана). Структурные формулы ряда тРНК сейчас уже известны. Следовательно, можно «спроектировать» ту область ДНК, с к-рой транскрибируется данная тРНК (рис. 7). Это и есть ген для синтеза тРНК. На схеме обе комплементарные цепи, каждая длиной в 77 звеньев, разбиты на блоки длиной от 8 до 12 нуклеотидов. Эти блоки были синтезированы по заданной программе методами классич. органич. синтеза. Далее соседние блоки соединялись друг с другом и стыковка их производилась ферментативным путем с помощью полинуклеотидлигазы.

Ряд обстоятельств очень важен для успеха всей программы. При синтезе блоков обеих комплементарных цепей ДНК необходимо предусмотреть, чтобы в пределах каждого блока одна из цепей после соединения со своей комплементарной несколько выступала, т. е. имела бы односторонний кончик для присоединения во-



дородными связями соседнего блока, у которого также предусмотрен комплементарный однониточный конец (метод «липких концов»). Соединение соседних блоков ДНК водородными связями должно предшествовать ковалентному связыванию под действием лигазы. Эксперимент показал, что «липкие концы» должны содержать не менее 3—4 нуклеотидных звеньев. Разбивая цепочку ДНК на блоки, предусмотрели невозможность каких бы то ни было ошибочных присоединений, т. е. тщательным образом исключали любые «двусмысленности» при сочетании липких концов.

Далее ступенчато, звено за звеном, шел химич. синтез отдельных олигомеров строго детерминированной структуры. Все активные функциональные группы в мононуклеотидах защищали реагентами, к-рые по окончании синтеза отщепляли в мягких условиях. Только реагирующие группы, а именно ОН-группа в фосфате одного из нуклеотидов (мономерами служили 5'-нуклеотиды, т. е. нуклеозид-5'-фосфаты) и ОН-группа в положении 3' у дезоксирибозы следующего нуклеотида, оставались свободными. Далее следовало действие конденсирующего агента, способного активировать эти гидроксилы, т. е. отнять от них молекулу воды, соединив нуклеотиды фосфоэфирной связью. Синтезы велись в безводном пиридине в качестве растворителя, конденсирующим агентом служил мезитиленсульфохлорид:

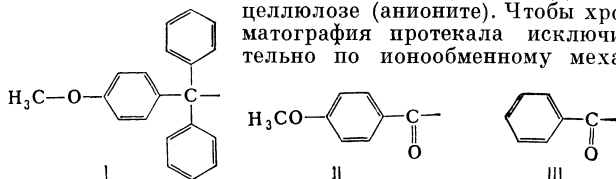


Применяли маскирующие группы; 5'-гидроксил дезоксирибозы, не участвующий в реакции, защищали монометокситрилом I, 3'-гидроксил — ацетилом $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, N⁶-аминогруппу цитозина — авизоилом

II, N⁶-аминогруппу аденина — бензоилом III, N²-ами-

ногруппу гуанина — изобутирилом $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-$.

После каждого сочетания продукт очищали в водном растворе с помощью хроматографии на ДЕАЕ-целлюлозе (анионите). Чтобы хроматография протекала исключительно по ионообменному меха-



низму, к раствору добавляли мочевины. Защитные группы снимали кислотным или щелочным гидролизом. Синтезированные химически блоки фосфорилировали с 5'-конца специальным ферментом (фосфокиназой), затем соединяли попарно водородными связями и стыковали с помощью полинуклеотидлигазы. Самый большой из синтезированных генов представлял собой двойную цепь ДНК в 85 нуклеотидов.

Вполне реален синтез гена, кодирующего структуру простого белка, например инсулина. На очереди стоят задачи синтеза генов для ряда белков, а также введения этих искусственных генов в клетки в таких условиях, когда они могут «выражаться», т. е. подвергаться транскрипции, и запустить синтез соответствующих белков. Решение этих задач должно составить содержание новой области, получившей название «генной инженерии».

Лит.: Микельсон А., Химия нуклеозидов и нуклеотидов, пер. с англ., М., 1966; Органическая химия нуклеиновых кислот, под ред. Н. К. Кочеткова и Э. И. Будовского, М., 1970; Нуклеиновые кислоты, под ред. И. Б. Збарского, М., 1966; Бреслер С. Е., Молекулярная биология, Л., 1973; Инграм В., Биосинтез макромолекул, пер. с англ., М., 1966; Дэвидсон Д., Биохимия нуклеиновых кислот, пер. с англ., М., 1968; Методы исследования нуклеиновых кислот, пер. с англ., под ред. А. Н. Белозерского, М., 1970; Methods in enzymology, v. 12 — Nucleic acids, pt A — B, N. Y. — L., 1967—68. С. Е. Бреслер.

ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ гетероцепных полимеров (exchange reactions, Austauschreaktionen, réactions d'échange). В настоящей статье рассмотрены реакции, в которые вступают образующиеся в ходе синтеза гетероцепные полимеры (взаимодействие макромолекул между собой, с мономерами, низкомолекулярным продуктом реакции и др. веществами, присутствующими в реакционном объеме), а также подобные реакции, происходящие с полимерами при их хранении, переработке и эксплуатации.

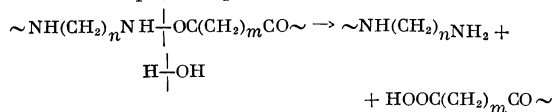
О. р. играют особенно важную роль при поликонденсации, т. к. большинство гетероцепных полимеров синтезируют именно этим методом. Учет этих реакций позволяет предсказать молекулярно-массовое распределение полимеров, а при сополиконденсации — порядок чередования звеньев в макромолекуле.

О. р. происходят также в процессах ионной полимеризации с раскрытием цикла (см. об этом, например, *Передача цепи, Циклических мономеров полимеризация*).

Взаимодействие макромолекул с низкомолекулярными веществами. Реакции этого типа часто наз. обменными и деструктивными реакциями, т. к. они ведут к снижению мол. массы образующегося полимера. Эти реакции, как правило, катализируются к-тами и щелочами. С ростом темп-ры их скорость увеличивается. Степень деструкции полимера пропорциональна концентрации деструктирующего низкомолекулярного вещества.

Гетероцепные полимеры способны вступать в О. р. с водой, органич. к-тами, аммиаком, спиртами, нек-рыми органич. растворителями (напр., N-замещенными амидами). Этим объясняется пониженная химстойкость таких полимеров. Кроме того, нек-рые гетероцепные полимеры деструктируют под действием остатков мономеров; в подобных случаях требуется особенно тщательное удаление мономера из готового продукта.

Гидролиз протекает в тех случаях, когда вода является низкомолекулярным продуктом реакции или попадает в реакционный объем с растворителем, мономерами или др. путем, а также при контакте с водой готового полимера, напр.:



В связи с этим полнота удаления воды в процессе поликонденсации определяет предельное значение мол. массы образующегося полимера. Напр., степень полимеризации P полимера при полиэтерификации определяется количеством оставшейся в системе воды n_B согласно ур-нию Шульца:

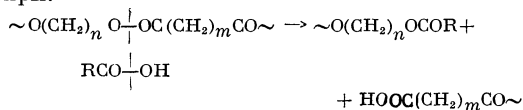
$$P = \sqrt{\frac{K}{n_B}}$$

где K — константа поликонденсационного равновесия. Аналогичная зависимость установлена для полиамидирования.

Скорость гидролиза полимеров зависит от природы гидролизуемой связи, строения полимера и его физич. состояния. Напр., в ряду полиэфиров наиболее легко

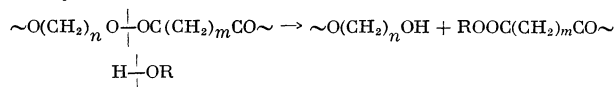
гидролизуются алифатич. эфиры угольной и щавелевой к-т. При переходе к полиэфирам высших дикарбоновых и, особенно, ароматич. к-т стойкость к гидролизу возрастает. Кристаллич. полимеры гидролизуются значительно медленнее, чем аморфные.

Ацидозом наз. деструктивные реакции гетероцепных полимеров под действием карбоновых к-т. Ацидозу при поликонденсации подвержены полимеры, для синтеза к-рых используют к-ты, напр. сложные полиэфиры:



На скорость ацидоза влияет тип к-ты. Напр., полиарилаты подвергаются деструкции адипиновой к-той в несколько раз быстрее, чем изофталевой.

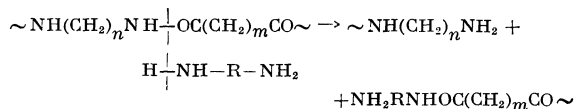
Сложные полиэфиры могут подвергаться алколизу по схеме:



При этом деструктирующим агентом может оказаться как мономер (при синтезе полиэфира из гликоля и дикарбоновой к-ты), так и низкомолекулярный продукт реакции (спирт при синтезе полиэфира из гликоля и эфира дикарбоновой к-ты). Наиболее быстро алколиз происходит у поликарбонатов. При переходе от алифатич. сложных полиэфиров к ароматическим скорость алколиза уменьшается.

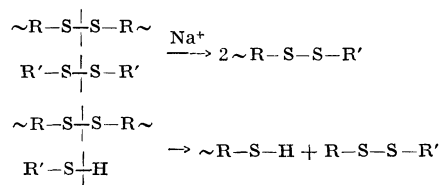
Аналогично алколизу протекает фенолиз полиарилатов под действием бисфенолов.

Аминолиз протекает, напр., при синтезе полиамидов, полиамидоэфиров, анилино-формальдегидных смол и при одностадийном получении полиимидов в результате действия соответствующих мономеров (диаминов, аминокислот, анилина), напр.:



Подобно аминолизу протекает и аммонолиз полимеров под действием аммиака, выделяющегося в процессе поликонденсации (напр., при синтезе полиамидов из амидов аминокислот).

Полимеры с дисульфидными связями в основной цепи макромолекулы претерпевают деструкцию под действием низкомолекулярных дисульфидов или меркаптанов (сульфидолиз):



Координационный полимер на основе 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида и ацетилацетоната бериллия подвержен деструкции ацетилацетоном.

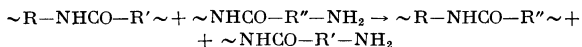
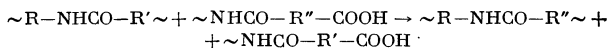
Синтез полимеров из дихлорангидридов дикарбоновых к-т может сопровождаться каталитич. переацилированием образующегося полимера дихлорангидридом. Такая О. р. протекает, напр., при поликонденсации дихлорангидридов дикарбоновых к-т с бис-(о-аминофенолами) в среде диметилацетамида, причем растворитель служит катализатором О. р.

Феноло-формальдегидные смолы могут вступать в О. р. с фенолом. Эту реакцию иногда называют фенолизом, однако ее механизм отличается от механизма фенолиза полиарилатов бисфенолами.

О. р. между гетероцепным полимером и низкомолекулярным веществом впервые наблюдали в 1833 Гей-Люссак и Пелуз на примере гидролиза полилактида (полиэфира молочной к-ты).

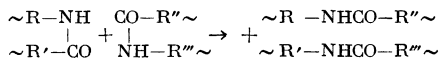
Взаимодействие макромолекул между собой (междуцепной обмен). Такое взаимодействие может осуществляться двумя путями:

1) Концевая группа одной из макромолекул реагирует с внутренним звеном др. макромолекулы по типу деструктивной О. р., напр.:



Доля О. р. этого типа будет падать с ростом мол. массы полимера.

2) Взаимодействие происходит между двумя внутренними звеньями (функциональными группами) двух различных макромолекул, напр.:



О. р. этого типа идут гл. обр. в присутствии катализаторов. Так, взаимодействие сложного полиэфира с полиамидом (катализатор PbO) протекает следующим образом. Нуклеофильная атака амидной группы полиамида на углеродный атом поляризованной катализатором карбонильной группы полиэфира приводит к возникновению четырехзвенного промежуточного комплекса, перераспределение связей к-рого дает новую пару амидной и сложноэфирной групп.

При взаимодействии функциональных групп одной и той же макромолекулы образуются макроциклы, напр. при нагревании в присутствии катализатора р-ра координационного полимера на основе бис-β-дикетона и ацетилацетоната бериллия или расплава полиэтилен-терефталата.

Условия, при к-рых взаимодействие макромолекул между собой будет протекать с достаточно высокой скоростью, зависят от характера функциональных и концевых групп, участвующих в О. р. Скорость этих реакций определяется гл. обр. полярностью связей, а также наличием катализаторов или растворителей, поляризующих эти связи. Так, полимеры фосфорных к-т, фосфатов натрия, ангидридов и эфиров фосфорных к-т подвержены О. р. в расплаве, причем скорости образования и разрыва связей в группе P—O—P выше, чем в группе S—O—P, что соответствует соотношению их полярностей.

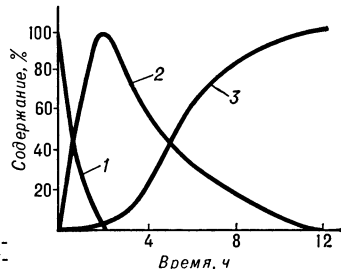
О. р. в полимерах с достаточно полярными функциональными группами (производные полифосфорных к-т, координационные соединения бериллия и др.) протекают с достаточно высокой скоростью при темп-рах до 100 °С. Напр., перераспределение звеньев координационного полимера из 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида и ацетилацетоната бериллия начинается при комнатной темп-ре и достигает высокой скорости при

70—100 °С. Перераспределение звеньев α,ω-диметоксиполиметилфосфонатов при 35 °С протекает с малой скоростью, а при 85 °С — с высокой.

Обменное взаимодействие макромолекул диметилполисульфатов общей ф-лы CH₃O—[SO₂—O—]_n—CH₃ начинается при комнатной темп-ре и достигает высокой скорости при 70 °С.

О. р. между макромолекулами различных полимеров первоначально приводят к образованию блоксополимеров, а затем — статистич. сополимеров (рис.).

Междуцепной обмен полиамидов осуществляют, как правило, в расплаве при 230—290 °С, полиэфиров — в расплаве выше 200 °С, серосодержащих полимеров (напр., полиэтилендисульфида и политриглицольдисуль-



Основные стадии междуцепного обмена полигексаметилен-адипинамида и полигексаметилендиофталамида: 1 — содержание в смеси гомополимеров, 2 — содержание блоксополимера, 3 — содержание статистического сополимера.

фида) — в водной дисперсии в присутствии дисульфида натрия при 90 °С. О. р. длятся обычно несколько часов.

При междуцепном обмене полиорганосилоксанов (нагревание в присутствии сильных неорганич. к-т или щелочей) обычно устанавливается динамич. равновесие между линейными и циклич. цепями. Блоксополимер с участками политетраметил-*n*-силфениленсилоксана и полидиметилсилоксана при 175 °С в присутствии окиси калия за 30 ч превращается в статистич. сополимер. Аналогичные О. р. характерны также для полисилазанов.

Поскольку непосредственные кинетич. исследования реакций междуцепного взаимодействия осуществить трудно, обычно исследуют модельные соединения, хотя не существует полной аналогии между реакциями с участием низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений.

Междуцепной обмен — удобный метод синтеза сополимеров, особенно блоксополимеров. Применение этого метода приобретает особое значение в тех случаях, когда сополимеры трудно получить непосредственно из мономеров. Иногда таким путем удается получить сополимеры с разнообразными концевыми функциональными группами.

Др. направление применения междуцепного обмена — утилизация отходов производства изделий из полимеров. О. р. в нек-рых полимерах (напр., в полифенилен-сульфиде при 370 °С) играют существенную роль при переработке их в изделия.

Междуцепной обмен впервые наблюдал Флори в 1942 на примере взаимодействия между собой макромолекул полидекаметиленадипината с различной молекулярной массой.

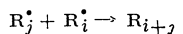
Лит.: Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, пер. с англ., т. 1, М., 1967, с. 452—498; Коршак В. В., Виноградова С. В., Равновесная поликонденсация, М., 1968, с. 54—97; Коршак В. В. [и др.], Высокомолекулярная химия, А11, 16 (1969); Дубровина Л. В. [и др.], там же, 12, 1308 (1970); Якубович А. Я., Вознесенская Н.И., Браз Г.И., ДАН СССР, 194, 116 (1970); Van Wazer J.R., Grant D., Dungan C. H., J. Am. Chem. Soc., 87, 333 (1965); Grant D., Van Wazer J. R., Dungan C. H., J. Polymer Sci., A5, 63 (1967); Merker R. L., Scott M. J., Haberland G. G., там же, A2, 31 (1964); Carmichael J. B., Hefel J., J. Phys. Chem., 69, 2213 (1965); Bruno N., Compt. rend., C268, 319 (1969); Short J. V., Hill H. W., Chem. Technol., 2, № 8, 481 (1972); Diwon K., Georgiev J., Faserforsch. u. Textiltechn., 24, 120 (1973); Гурьев А. А. [и др.], в сб.: Некоторые проблемы органической и физической химии, Казань, 1972, с. 94.

М. М. Теляков.

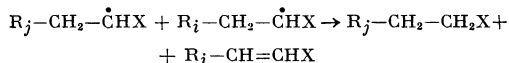
ОБРЫВ ЦЕПИ при полимеризации (chain termination, Kettenabbruch, terminaison de chaîne) — элементарный акт, приводящий к необратимой химич. дезактивации реакционных центров, необходимых для продолжения роста цепи. Исключение из сферы реакции активных центров в результате каких-либо физических процессов, например окклюдование их в массе образующегося полимера, статистически аналогично О. ц. Поэтому это явление часто также относят к О. ц.

При радикальной полимеризации химич. дезактивация радикалов в результате мономолекулярного процесса наблюдается редко и обычно обусловлена изомеризацией активных частиц. Интересный пример мономолекулярного О. ц. — дезактивация радикалов при полимеризации монозамещенных ацетиленовых мономеров, обусловленная увеличением сопряжения неспаренного электрона в ходе роста цепи.

Боле характерен для радикальной полимеризации квадратичный О. ц., к-рый происходит по двум реакциям: 1) путем соединения двух радикалов с образованием одной неактивной «мертвой» макромолекулы (рекомбинация радикалов):



2) путем отрыва одним радикалом от второго подвижного атома (обычно водорода) или группы с образованием двух «мертвых» макромолекул, одна из к-рых содержит на конце цепи двойную связь (диспропорционирование радикалов):



где R_i^{\cdot} и R_j^{\cdot} — радикалы степени полимеризации i и j соответственно. При этом один из радикалов м. б. низкомолекулярным (радикал осколка инициатора, примеси и др.). Диспропорционирование обычно наблюдается при полимеризации 1,1-дизамещенных олефинов и обусловлено стерич. затруднениями. Рекомбинация характерна для виниловых мономеров, за исключением мономеров, содержащих подвижный атом (группу). Энергия активации диспропорционирования выше, чем энергия активации рекомбинации, поэтому повышение температуры благоприятствует первой реакции.

Суммарная энергия активации квадратичного О. ц. при радикальной полимеризации обычно не превышает 6,3 кдж/моль (1,5 ккал/моль), константа скорости находится в пределах $10^6 - 10^8$ л/(моль·сек).

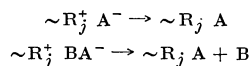
Квадратичный О. ц. — диффузионно контролируемая реакция, состоящая, согласно теоретич. представлениям, из трех стадий: поступательной диффузии двух макрорадикалов с образованием объединенного клубка, взаимного сближения активных концов за счет диффузии отдельных сегментов и звеньев и непосредственно химич. взаимодействия реакционных центров с образованием продуктов реакции. Для большинства исследованных виниловых мономеров константа скорости квадратичного О. ц. обратно пропорциональна вязкости исходной системы, а стадий, определяющей скорость процесса, является сегментальная диффузия концов макрорадикалов. Факторы, снижающие сегментальную подвижность цепи (напр., введение в полимеризационную систему модификаторов — веществ, способных образовывать комплексы со звеньями полимерной цепи, или использование второго сомономера, увеличивающего жесткость цепи), значительно влияют на скорость квадратичного О. ц.

Увеличение вязкости реакционных систем в ходе полимеризации, приводящее к уменьшению подвижности радикалов роста, особенно заметное в случае

образования трехмерных сетчатых структур, обуславливает уменьшение константы скорости обрыва цепи, что в свою очередь приводит к увеличению концентрации радикалов и в конечном счете к значительному повышению скорости полимеризации (см. Гель-эффект).

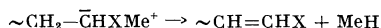
Следует отметить, что О. ц. — обязательная стадия радикальной полимеризации в силу специфики самого процесса. Единственным исключением пока является фотополимеризация метилметакрилата в присутствии больших количеств H_3PO_4 , для к-рой на стадии пост-эффекта О. ц. отсутствует. Это явление обусловлено структурирующим влиянием к-ты на образующиеся макромолекулы.

В случае ионной полимеризации О. ц. — явление весьма редкое. Химизм реакций О. ц. при ионной полимеризации изучен недостаточно. При катионной полимеризации О. ц. может происходить при взаимодействии растущего макрокатиона с противоионом A^- :

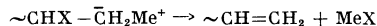


где В — к-та Льюиса. При этом, естественно, предполагается, что В в отсутствие сокатализаторов не способна инициировать полимеризацию.

При анионной полимеризации О. ц. может осуществляться путем отрыва гидрид-иона от растущей цепи противоионом — щелочным металлом с образованием неактивного гидрида щелочного металла:



Цепь может обрываться также при взаимодействии функциональных групп мономера или полимера с растущей макромолекулой. Так, при полимеризации галогенсодержащих мономеров возможен О. ц. при взаимодействии атома галогена в конце звена растущей цепи с противоионом с образованием неактивной соли:



При анионной полимеризации энергия активации О. ц. часто превышает энергию активации роста цепи, поэтому при понижении темп-ры относительная роль реакций О. ц., как правило, снижается.

В случае анионной полимеризации реакцией, фактически эквивалентной О. ц., является изомеризация растущего карбаниона с образованием иона с пониженной реакционной способностью.

При ионной полимеризации, как и при радикальной, возможен также О. ц. вследствие замуровывания растущего макроиона в полимерном клубке. Особенно часто подобный тип обрыва цепи наблюдается при гетерогенной полимеризации, приводящей к образованию кристаллических полимеров.

Отмеченные выше случаи О. ц. следует рассматривать как естественные, присущие самой природе того или иного процесса. Следует, однако, отметить, что О. ц. может осуществляться при взаимодействии растущего активного центра с веществами, присутствующими в полимеризационной системе в качестве примесей или специальных добавок (см. Ингибирование полимеризации).

Лит.: Гладышев Г., Гибов К., Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, Алма-Ата, 1968; Бамфорд К. (и др.), Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, пер. с англ., М., 1961; Гарина Е. С. (и др.), ДАН СССР, 209, № 2, 380 (1973); Катионная полимеризация, под ред. П. Плена, пер. с англ., М., 1966; Шарпарт М., Анионная полимеризация, пер. с англ., М., 1971; Structure and mechanism in vinyl polymerization, ed. T. Tsuruta, K. F. O'Driscoll, N. Y., 1969.

Б. А. Розенберг, М. Б. Лачинов.

ОБЪЕМНЫЕ НИТИ — то же, что высокообъемные нити.

ОГНЕСТОЙКОСТЬ полимеров (fire-resistance, Feuerbeständigkeit, résistance au feu) — способность полимеров противостоять действию огня. Характеризуют полимеры по огнестойкости, часто говорят об их горючести (возгораемости). В СССР по О. (возгораемости) материалы делят на горючие, трудносгораемые и негорючие, за рубежом — на горючие, трудновоспламеняемые, трудносгораемые, самозатухающие, негорючие. Эта классификация условна, так как О. зависит не только от вида материала, но и от условий поджигания, характера пламени.

Методы и испытания О. полимеров настолько разнообразны, что сравнительная оценка полимеров по этому показателю на основании данных разных стран очень затруднительна. Кроме того, ошибка эксперимента, как правило, довольно высока. Нередко одни и те же полимеры на основании результатов испытания по одному из методов относят к негорючим, по другому — к самозатухающим или даже горючим.

В СССР для оценки О. полимеров имеется несколько методов. По одному из них (калориметрическому) определяют показатель возгораемости Q_1/Q_2 , где Q_1 — количество тепла (в кДж или ккал), выделившееся при горении образца полимера, Q_2 — количество тепла, затраченное на поджигание образца. В соответствии со значением этого показателя полимеры делят на негорючие, или огнестойкие ($Q_1/Q_2 < 0,1$), трудносгораемые (0,1—0,5) и горючие ($> 0,5$).

Показатели возгораемости ряда полимерных материалов приведены ниже:

Политетрафторэтилен	0,1
Сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом	0,13
Фторкаучук	0,16
Текстолит на основе феноло-формальдегидной смолы	1,39

По др. методу О. характеризуют кислородными индексами воспламеняемости (минимальным содержанием кислорода в азотно-кислородной смеси, при к-ром полимер еще может загореться).

Ниже приведены кислородные индексы ряда полимеров (в %):

Полиэтиленоксид	15,0	Поливинилфторид	22,6
Полиметилметакрилат	17,3	Полифениленоксид	28,0
Полиэтилен	17,4	Полиамид	29,0
Полистирол	17,4	Поливинилиденфторид	43,7
Хлорированный полиэтилен	21,1	Поливинилхлорид	49,0
Поливиниловый спирт	22,5	Поливинилиденхлорид	60,0
		Политетрафторэтилен	95,0

Кислородные индексы огнестойких полимеров близки к 100% [или к 1, если выражены в мольных долях $\left(\frac{nO_2}{nO_2 + mN_2}\right)$].

Существует ряд приближенных методов оценки О. полимеров. При этом о принадлежности полимера по горючести (т. е. по способности под воздействием огня и высоких темп-р гореть с выделением тепла) к тому или иному типу судят по следующим показателям: 1) времени самостоятельного горения (тления) образца и потере его массы и 2) скорости распространения пламени. Первые показатели определяют одним из общепринятых экспресс-методов, т. н. методом «огневая труба» (образец полимера располагают в трубе вертикально). Полимеры считают горючими, если потеря массы при испытании этим методом превышает 20%, а продолжительность самостоятельного горения составляет 60 сек.

Второй показатель определяется длиной сгоревшей (за 2 мин) части образца, к-рый располагают горизонтально и поджигают с одного конца. Из группы горючих материалов, испытываемых по этому методу, выделяют легковоспламеняющиеся материалы, у к-рых

горение распространяется по всей длине образца, т. е. на 300 мм.

За рубежом О. полимеров, как и в СССР, оценивают по скорости горения образца, а также по времени его самостоятельного горения после нескольких последовательных поджиганий. При определении О. полимеров нек-рыми методами используют образцы большого размера; так, метод ASTM E84-61 используется для определения О. строительных материалов и конструкций. Для полной характеристики возгораемости полимерного материала определяют температуры воспламенения, тления, самовозгорания, самонагревания, а также способность к дымовыделению, образованию раскаленного плава и токсичность продуктов разложения.

При горении полимеров протекает ряд химич. и физич. процессов. Для удобства рассматривают три зоны: 1) газовый слой; в нем происходит газ.обр. термоокислительная деструкция продуктов разрушения поверхностного слоя полимера и наблюдается интенсивный массо- и теплообмен; 2) поверхностный слой полимера, подверженный действию пламени; 3) внутренние слои полимера, прилегающие к поверхностному слою; здесь протекает в основном термич. деструкция полимера. От природы продуктов, образовавшихся при пиролизе в третьей зоне, и скорости диффузии их к поверхности зависит дальнейшее протекание процессов воспламенения и горения.

На основании результатов изучения процессов горения различных полимеров установлено: 1) самогашение материала может происходить вследствие испарения с его поверхности большого количества негорючих частиц или образования на поверхности защитных полимерных пленок, не поддерживающих горения; 2) введение фосфора в состав полимера способствует увеличению доли эндотермич. процессов («охлаждению» материала) и образованию в ряде случаев прочного кокса (чем быстрее коксуется полимер, тем выше его О.), введение галогенов приводит к понижению темп-ры пламени в газовом слое у поверхности полимера и ингибированию воспламенения; 3) О. галогенсодержащих полимеров в зависимости от природы галогена уменьшается в ряду: $Br > Cl > F$; 4) совместное присутствие в полимерном материале атомов фосфора и галогена (особенно брома), галогена и сурьмы оказывает синергич. действие на повышение О. (при определенном соотношении соответствующих пар); у близких по химич. природе полимеров О. повышается с увеличением термостойкости; 6) О. определяется химич. структурой полимера; напр., при введении ароматич. звеньев, замене группировок $P-O-C$ на $P-C$, при уменьшении длины алкильной цепи у атома фосфора О. полимера возрастает; 7) с повышением плотности упаковки макромолекул О. у близких по химич. природе полимеров возрастает.

К огнестойким или негорючим относятся след. группы полимеров: неорганические и нек-рые элементоорганические; органические, содержащие в макромолекуле ароматич. или гетероциклич. группировки; полностью фторированные, галогенфторированные или сполна галогенированные.

Огнестойкие полимеры самозатухают при вынесении их из пламени (самозатухающие) или вообще не горят (негорючие). При воздействии пламени на нек-рые элементоорганич. или неорганич. полимеры горючие газы образуются в незначительном количестве или не образуются совсем. Такие полимеры характеризуются также повышенной термостойкостью. Напр., полиметаллоорганиксилосаны (металл — Al или Ti), в макромолекулах к-рых в боковых ответвлениях содержится диалкилфосфинатные группировки, выдерживают темп-ру до 800 °С. Однако такие полимеры могут накаливаться (непламенное горение) и в ряде случаев

в результате разбрызгивания расплава с поверхности стать источником горения. Полимеры, в структуре к-рых имеются конденсированные ароматич. или гетероциклич. кольца, быстро коксуются, что обеспечивает им пониженную горючесть или полную негорючесть. Особое место в этом ряду занимают графитизирующиеся и карбонизованные полимеры (подробно см. *Карбонизация*). И, наконец, горение ряда полимеров сопровождается большим эндотермич. эффектом, связанным с испарением с поверхности негорючих частиц, как, напр., у нек-рых сполна фторированных или галогенированных полимеров. Однако выделяющиеся при горении фторсодержащих полимеров газы часто оказываются токсичными.

Для придания или повышения О. имеется несколько способов: 1) нанесение огнезащитного покрытия на поверхность изделия; 2) введение наполнителей, имеющих пониженную горючесть, в композицию на основе полимера; 3) введение огнезащитных добавок *антипиренов* — инертных (не вступающих в химич. реакцию с полимером) и химически активных (химич. модификация).

Первые два способа малоэффективны. При горении огнезащитные покрытия (напр., на основе жидкого стекла) могут накаливаться и отслаиваться от основного материала. Наполнитель (асбест, каолин, цемент и др.) в ряде случаев может выполнять роль своеобразного фитиля и способствовать распространению пламени. Более эффективен третий способ. Количество антипирена зависит от типа материала. Так, введение 2% красного фосфора в пенополиуретан приводит к значительному повышению его О. вплоть до негорючести. По-видимому, содержащийся в антипирене фосфор превращается в фосфорную к-ту, к-рая на поверхности материала образует защитную пленку полифосфорной к-ты. Для придания самозатухаемости пластмассам на основе полиэфиров в материал необходимо ввести уже 5—6% фосфора или (равноценные по действию) 30% хлора, либо 8—10% брома. При одновременном присутствии в огнезащитной добавке атомов галогена (X) и фосфора количество того и др. элемента, необходимое для придания О. материалу, м. б. уменьшено, особенно если соотношение X/P таково, что проявляется синергич. эффект.

Для придания О. горючим полимерам широко используют химически активные антипирены, при взаимодействии к-рых с полимером в его состав вводятся атомы хлора, брома, фосфора, азота, бора, нек-рых металлов (напр., кальция, бария, магния). При горении таких модифицированных полимеров образуются ингибиторы воспламенения, горения (галогеноводороды, азот-, бор- и фосфорсодержащие соединения), а также защитные пленки (напр., окислов металлов) на поверхности материала. Так, при использовании полиакрилатов бария в полимерных композициях на поверхности материала при горении образуется пленка окисла бария, способствующая самогашению и предотвращающая дальнейшее разрушение материала.

Широко применяют такие химически активные антипирены, как тетрабромфталевая к-та и ее производные, различные производные бромфенолов и др. При выборе модифицирующего агента необходимо учитывать, что с повышением концентрации галогена возрастает скорость окисления полимера. Последнее было отмечено при использовании бромированных полиэфиров в композициях на основе полиэфирных пластмасс.

Лит.: Пожарная опасность веществ и материалов. Справочник, [ч. 1—2], М., 1966—70; H i n d e r s i n n R. R., W a n g G., Fire retardancy, в кн.: Encyclopedia of polymer science and technology, т. 7, N. Y.—L. [a. o.], 1967; К о д о л о в В. И., С а л о г о в а Л. А., С п а с с к и й С. С., Пласт. массы, № 10, 40 (1969); N a m e t z R. C., Ind. and Eng. Chem., 59, № 3, 99 (1967); E i n h o r n I. N., J. Macromol. Sci., D 1, № 2, 113 (1971); V o g e l H., Flammfestsachen von Kunststoffen, Heidelberg, 1966.

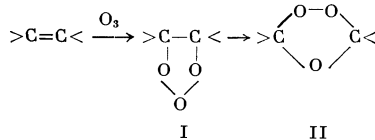
В. И. Кодолов, Н. С. Никитина.

ОЗОННОЕ СТАРЕНИЕ, о з о н н о е р а с т р е с к и в а н и е (ozone cracking, Ozonrißbildung, vieillissement a l'ozone) — растрескивание растянутых *резин* под действием озона. О. с.— один из видов т. н. коррозионного растрескивания, к-рое наблюдается при действии химически или физически активных сред на напряженные материалы (напр., аммиака на латунь, детергентов на полиэтилен, к-т или щелочей на резины из *полисульфидных каучуков*, HF на резины из *кремнийорганических каучуков*). Растягивающие напряжения возникают в резинах при статическом или динамическом одно-или двумерном растяжении или при деформации сдвига.

Для того чтобы произошло О. с., достаточно присутствия даже следов озона, к-рый всегда содержится в атмосфере [(2—6)·10⁻⁶ %; здесь и далее указана объемная концентрация озона] и, кроме того, может образоваться в определенных условиях в закрытых помещениях. Основная причина присутствия озона в атмосфере — воздействие коротковолновой части солнечной радиации на кислород воздуха.

Озон образуется также в результате фотохимич. окисления содержащихся в воздухе органич. примесей с участием двуокиси азота. Особенно интенсивно этот процесс протекает в больших городах, где загрязнение воздуха выхлопными газами двигателей обуславливает высокую концентрацию озона [до (50—100)·10⁻⁶ %]. В закрытых помещениях озон может образоваться под действием УФ-света, γ-лучей, рентгеновских лучей, при электрич. разрядах, а также при окислении органич. соединений.

Механизм. Сущность О. с. заключается в резком ускорении разрушения напряженных резин, обусловленном присоединением озона по кратным связям макромолекул каучука:

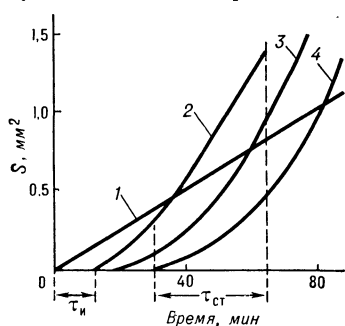


При этом образуется озонид (I), изомеризация к-рого в изоозонид (II) может сопровождаться деструкцией напряженной макромолекулы.

Напряжение, возникающее в резине при малых деформациях, способствуя деструкции макромолекулы и препятствуя рекомбинации макрорадикалов, ускоряет образование и разрастание микротрещин, первоначально направленных вдоль оси растяжения. Разрыв слабых перемычек между этими микротрещинами приводит к возникновению видимых глазом поперечных трещин. При больших деформациях (сотни процентов) трещины в процессе их роста остаются продольными, т. к. вследствие эффекта ориентации (см. *Ориентированное состояние*) перемычки между трещинами приобретают большую прочность.

Кинетика. При статич. напряжении σ (или деформации ϵ) в процессе О. с. можно выделить 2 основные стадии: 1) индукционный период $\tau_{и}$, окончание к-рого практически совпадает с моментом появления трещин; 2) период развития видимых трещин $\tau_{вт}$, к-рое происходит в основном на стадии стационарной скорости их роста $\tau_{сТ}$ (рис. 1). С ростом напряжения его разрушающее действие увеличивается, однако развивающаяся одновременно ориентация макромолекул приводит к упрочнению полимера, что затрудняет его дальнейшее разрушение. Поскольку в первой стадии О. с., происходящего на поверхности резины, разрушающая роль напряжения усиливается из-за возрастания доли свежей, вновь образованной поверхности, то $\tau_{и}$ обычно монотонно уменьшается с ростом ϵ (см. рис. 1). В развитии трещин в глубине образца состояние его поверх-

ности не играет роли; на этой стадии О. с. в большей степени проявляется ориентационное упрочнение, в связи с чем скорость роста трещин проходит через максимум в области г. н. критической деформации $\epsilon_{кр}$ (рис. 2).



Время до разрыва $\tau_p = \tau_{и} + \tau_{ст}$ зависит от σ (или ϵ) так же, как $\tau_{и}$ (см. рис. 1), или проходит через минимум в области $\epsilon_{кр}$ (при больших деформациях — через максимум, обусловленный исчерпанием эффекта ориента-

Рис. 1. Кинетика озонного растрескивания резины из хлоропренового каучука (объемная концентрация озона 0,01%): 1 — деформация 100%, 2 — 57%, 3 — 50%, 4 — 44%; S — площадь растрескавшейся части поперечного сечения образца; $\tau_{и}$ и $\tau_{ст}$ соответственно индукционный период и стадия стационарной скорости роста трещин (для 57%-ной деформации).

ционного упрочнения — см. рис. 2). Первая зависимость, характерная для озоностойких резин, наблюдается в том случае, когда τ_p определяется продолжительностью $\tau_{и}$ ($\tau_{и}/\tau_p \approx 1$), вторая — если τ_p определяется продолжительностью периода $\tau_{ст}$ ($\tau_{и}/\tau_p \ll 1$).

Значение $\epsilon_{кр}$ определяется двумя факторами: степенью уменьшения τ_p с ростом σ и степенью увеличения τ_p с развитием эффекта ориентации. Увеличение межмолекулярного взаимодействия, затрудняя ориентацию макромолекул при деформации и способствуя повышению долговечности

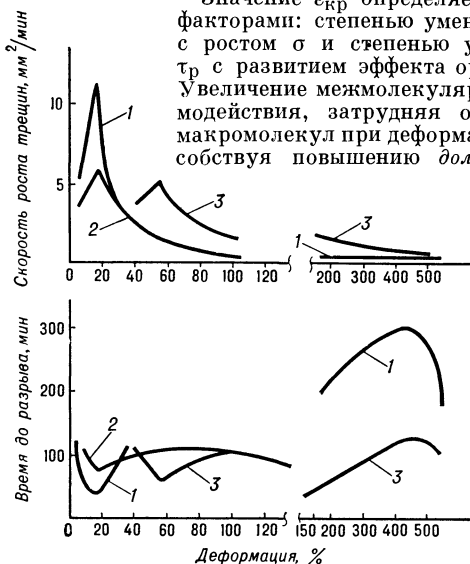


Рис. 2. Зависимость скорости роста трещин и времени до разрыва от значения деформации при озонном растрескивании резины на основе различных каучуков (в скобках указана объемная концентрация озона): 1 — натуральный каучук (0,003%); 2 — бутадиен-стирольный каучук (0,002%); 3 — хлоропреновый каучук (0,01 и 0,02% при малых и больших деформациях соответственно).

резин, может привести к сдвигу $\epsilon_{кр}$ в сторону ее больших значений. Такая зависимость наблюдается, в частности, в ряду ненаполненных вулканизатов следующих полимеров: натуральный каучук < гуттаперча < хлоропреновый каучук. Значение $\epsilon_{кр}$ возрастает также и при введении активных наполнителей (см. *Наполнители резин*) в каучуки со сравнительно слабо выраженным межмолекулярным взаимодействием. Так, при увеличении количества газовой канальной сажи в натуральном каучуке от 0 до 90 мас. ч. $\epsilon_{кр}$ возрастает от 15 до 50%. В случае значительного

уменьшения межмолекулярных взаимодействий (напр., при введении дибутилфталата в хлоропреновый каучук) значение $\epsilon_{кр}$ резко уменьшается. Изменением межмолекулярного взаимодействия объясняется также влияние на значение $\epsilon_{кр}$ темп-ры, набухания и др. факторов.

В сравнении со скоростью О. с. при статич. деформациях, при многократных деформациях с постоянной частотой может наблюдаться как ускорение О. с. (в резинах из бутадиен-нитрильных каучуков), так и его замедление (в резинах из натурального каучука). В нек-рых резинах с увеличением частоты деформации проявляется релаксационное упрочнение, приводящее к уменьшению О. с. В области малых частот (до 100 колебаний в минуту) наибольшая скорость О. с. большинства резин наблюдается при частоте 10 колебаний в минуту. Резины, содержащие воскообразные вещества, слой к-рых на поверхности резины при многократных деформациях легко разрушается, значительно сильнее подвержены в этих условиях О. с., чем при статич. деформациях.

Уменьшение концентрации озона C резко замедляет О. с., причем вплоть до его атмосферных концентраций сохраняется зависимость $\tau = kC^{-n}$, где k и n — постоянные, а τ может быть как $\tau_{и}$, так и τ_p . В случае больших τ (годы) применение этой зависимости осложняется изменением условий экспозиции резин (релаксация напряжения, миграция на поверхность резин *антиозонантов* и др.), оказывающих влияние на значения k и n .

Концентрация озона не влияет на положение $\epsilon_{кр}$ и значение энергии активации О. с. Последняя очень мала (десятичные *кДж/моль*, или несколько *ккал/моль*) и, следовательно, изменение скорости О. с. с темп-рой обусловлено гл. обр. изменением подвижности макромолекул. Это подтверждается тем, что скорость разрастания трещин подчиняется ур-нию Вильямса — Лэндела — Ферри (см. *Вязкотекучее состояние*), описывающему релаксационные процессы. Понижение температуры приводит к резкому замедлению О. с.; в условиях испытаний при постоянном значении ϵ О. с. практически прекращается при температурах, на 15–20 °С превышающих температуру стеклования полимера.

Солнечное излучение сильно ускоряет О. с. вследствие фотоокисления резины, сопровождающегося деструкцией макромолекул, увеличения подвижности макро-радикалов, а также в результате общего повышения темп-ры резины. Влага, сорбируясь сравнительно гидрофильными резинами (напр., из натурального или хлоропренового каучука) и способствуя более равномерному распределению напряжений на их поверхности, несколько замедляет О. с. этих резин.

Озоностойкость резин. Способность резин сопротивляться О. с. существенно зависит от типа каучука. По стойкости к О. с. (в условиях статич. деформации до 50%) резины на основе различных каучуков можно условно разделить на четыре группы: особо стойкие, стойкие, умеренно стойкие, нестойкие.

Особо стойкие резины не разрушаются в течение длительного времени (годы) при атмосферных концентрациях озона и устойчивы более 1 ч при его концентрациях порядка 0,1–1%. Такими свойствами обладают резины на основе насыщенных каучуков — фторсодержащих, этилен-пропиленовых, полиизобутилена, хлорсульфированного полиэтилена и, в меньшей степени, резины из кремнийорганич. каучука; последние разрушаются веществами кислотного характера, легко образующимися в присутствии озона.

Стойкие резины не разрушаются в течение нескольких лет в атмосферных условиях и устойчивы более 1 ч при концентрациях озона ок. 0,01%. К этой группе относятся резины на основе каучуков, слабо

взаимодействующих с озоном вследствие небольшого содержания в них кратных связей (напр., резины из бутылкаучука) или благодаря присутствию связей, мало активных к озону (напр., резины из уретановых и полисульфидных каучуков), а также резины из хлоропреновых каучуков, стабилизированных антиозонантами.

Умеренно стойкие резины устойчивы в атмосферных условиях от нескольких мес до 1—2 лет, а при концентрациях озона ок. 0,001% — более 1 ч. В эту группу входят резины из нестабилизированного хлоропренового каучука и из др. ненасыщенных каучуков (натурального, синтетич. изопренового, бутадиен-стирольных, бутадиен-нитрильных), содержащих антиозонанты. Большая стойкость хлоропренового каучука к О. с. объясняется особенностями его физич. структуры (легкой кристаллизуетостью, сильными межмолекулярными полярными взаимодействиями), обуславливающими образование тупоугольных, округлых, медленно растущих трещин.

Нестойкие резины устойчивы в атмосферных условиях от нескольких дней до 1 мес, а при концентрациях озона ~ 0,0001% — более 1 ч. К нестойким относят резины из нестабилизированных каучуков предыдущей группы, за исключением резин из хлоропренового каучука.

Повышение стойкости резин этой группы к О. с. достигается введением в них антиозонантов и восков, нанесением на резины озоностойких покрытий из хлоропренового каучука, хлорсульфированного полиэтилена и др., химической обработкой (например, гидрированием) поверхности резин для уменьшения содержания в макромолекулах ненасыщенных связей, а также изменением конструкции изделий с целью снижения в условиях их эксплуатации растягивающих напряжений.

О способах защиты резин от О. с. см. также Антиозонанты.

Помимо типа каучука, на стойкость резин к О. с. влияет состав резиновых смесей. Так, в условиях испытаний при одинаковой деформации ϵ значения τ_{ii} и τ_p для резин, содержащих наполнители и пластификаторы, будут меньше, чем для ненаполненных. Ухудшение озоностойкости обусловлено след. причинами: ростом напряжения, связанным с введением наполнителей, и снижением прочностных свойств резин вследствие введения пластификаторов.

Стойкость резин к О. с. оценивают по изменению след. характеристик растянутых образцов: 1) степени растрескивания (для этого по фотографиям образцов составляют условную 4-, 6- или 10-балльную шкалу); 2) времени до появления трещин τ_{ii} ; 3) времени до разрыва τ_p . За кинетику развития трещин удобно следить по спаду усилия P в растянутом озонируемом образце. При этом τ_p соответствует моменту, когда $P = 0$.

Испытание в среде озона — эффективный метод исследования долговечности резин при малых деформациях (десятки процентов), характерных для условий эксплуатации большинства резиновых изделий. Результаты испытаний при повышенных концентрациях озона позволяют также прогнозировать долговечность резин, нестойких к действию озона, поскольку в этом случае долговечность определяется сопротивляемостью резин озонному старению.

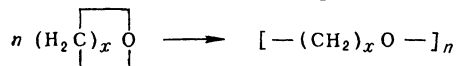
О методах определения стойкости резин к О. с. см. также Испытания резин.

Лит.: Зуев Ю. С., Разрушение полимеров под действием агрессивных сред, 2 изд., М., 1972. Ю. С. Зуев.

ОКСИЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (polymerization of organic oxides, Polymerisation von organischen Oxiden, polymérisation des oxydes organiques). Органич. окиси (О. о.) обладают высокой реак-

ционной способностью и полимеризуются под влиянием широкого круга катализаторов, в основном ионного типа. Катионная и координационно-катионная полимеризация характерна для всех О. о., по анионному механизму полимеризуются лишь α -окиси. Значительно менее склонны О. о. к полимеризации по радикальному механизму.

Полимеризация О. о. протекает с разрывом СО-связи в цикле и приводит к линейным простым полиэфирам:



Особенности механизма полимеризации О. о. обусловлены спецификой их электронной структуры: напряженностью цикла, являющейся следствием искажения валентных углов атомов, и донорными свойствами эфирного кислорода.

Таблица 1. Некоторые св-ва простейших органических окисей

Показатели	Окись этилена	Оксакиклобутан	Тетрагидрофуран	Тетрагидропиран
Валентный угол СОС	61,6°	94,5°	111°	111,6°
Энергия СО-связи				
кдж/моль	238	245	329	348
ккал/моль	56,9	58,6	78,5	83,0
Теплота полимеризации жидк. — тв. ($-\Delta H_{II}$)				
кдж/моль	109	80,8	19,3	~9,21
ккал/моль	26,1	19,3	4,6	2,2
Свободная энергия полимеризации газ — газ ($-\Delta F_{II}$)				
кдж/моль	93,02	90,0	8,96	-7,08
ккал/моль	22,17	21,5	2,14	-1,69
* рКВ	7,91	3,13	5,00	5,42

* Константа основности, рассчитанная по ур-нию: $\text{pK}_B = -0,102\Delta\nu_{\text{OD}} + 26,8$, где $\Delta\nu_{\text{OD}}$ — сдвиг полосы OD-колебаний в дейтеро-метаноле.

Термодинамика процесса. Полимеризация О. о., особенно напряженных α - и β -окисей, идет со значительным выделением тепла. Причина этого — различие в энергиях СО-связи в полиэфире [ок. 352 кдж/моль (84 ккал/моль)] и в мономере; мерой этого различия является теплота полимеризации в случае образования достаточно длинных цепей, когда вклад концевых групп пренебрежимо мал (табл. 1). Свободная энергия полимеризации в идеальном р-ре определяется ур-нием:

$$\Delta F_{II}^{\circ} = \Delta H_{II}^{\circ} - T\Delta S_{II}^{\circ} = R T \ln [M]_p$$

где $[M]_p$ — равновесная концентрация мономера при данной темп-ре T . Значение ΔF_{II}° является потенциальной мерой способности мономера к полимеризации. В тех случаях, когда ΔF_{II}° близка к нулю, полимеризация заметно обратима, и в системе в равновесии в заметном количестве присутствует непрореагировавший мономер. Это наиболее ярко проявляется при полимеризации тетрагидрофурана, где мономер является самым стабильным продуктом деполимеризации. Измерение равновесных концентраций мономера при различных темп-рах позволяет определить термодинамич. параметры полимеризации; предельная темп-ра ($\Delta F_{II}^{\circ} = 0$) составляет здесь 85°С. При $\Delta F_{II}^{\circ} > 0$ полимеризация практически неосуществима либо протекает до очень малой конверсии. По этой причине не по-

Таблица 2. Свободные энергии полимеризации и константы основности для ряда α -окисей R-CH-CH₂-O с различными радикалами R

Показатели	C ₂ H ₅ -	CH ₃ -	C ₆ H ₅ CH ₂ -	H-	CH ₃ OOH ₂ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ OCH ₂ -	CH ₂ Cl-
Свободная энергия полимеризации ($-\Delta F_{\text{п}}^{\circ}$)								
кДж/моль	71,59	75,19	82,90	92,82	93,87	96,72	105,8	112,9
ккал/моль	17,10	17,96	19,80	22,17	22,42	23,10	25,26	26,97
$k_{\text{кВ}}^*$								
РКВ	6,84	7,02	7,70	7,91	7,97	8,11	8,57	8,94

* См. примечание к табл. 1.

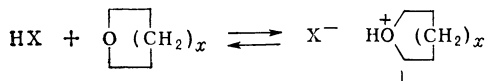
лимеризуются шестичленные циклы (диоксан, тетрагидропиран) и замещенные тетрагидрофураны. Их участие в сополимеризации с более активными мономерами, однако, возможно.

Предельные явления термодинамич. характера имеют место и в тех системах, где деполимеризация ведет к др. циклич. продуктам. При полимеризации α -окисей (эпоксидов), где образование мономера термодинамически нереально, в равновесии с полимером находятся димеры (диоксан и его производные), тримеры, тетрамеры. Аналогичная картина наблюдается при полимеризации β -окисей, где обнаружен циклич. тетрамер.

Реализация потенциальной склонности мономера к полимеризации требует соответствующего кинетич. механизма, в к-ром существенную роль играет стадия активации мономера. При полимеризации О. о. активация осуществляется, как правило, через атом кислорода, обладающий донорными свойствами. Основность мономера является, т. о., не менее важным фактором их полимеризуемости, чем напряженность. Оба эти параметра в рядах мономеров изменяются под влиянием заместителей обычно антибатно (табл. 2).

Катионная полимеризация. В качестве катализаторов используют протонные и апротонные к-ты, металлоорганич. соединения, соли стабильных карбониевых, оксониевых и т. п. ионов.

Протонные кислоты приводят в стадии иницирования к вторичному оксониевому иону (I):



Концентрация I возрастает с основностью исходного мономера. Активность этой частицы, очевидно, определяется напряженностью мономерного цикла, т. е. падает от эпоксидов к тетрагидрофурану. Вторичный оксониевый ион может далее моно- или бимолекулярно превращаться в собственно активный центр полимеризации. Бимолекулярный нуклеофильный механизм более вероятен, поскольку протонизация повышает частичный положительный заряд на замещаемом угле. Низкая эффективность протонных к-т обусловлена именно тем, что их анионы обычно также достаточно нуклеофильны и участвуют в конкурирующей стадии обрыва цепи:



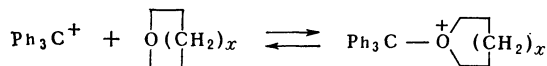
В ряде случаев, однако, использование к-т с более стабильными анионами дает возможность получить относительно высокомолекулярные продукты.

При иницировании триалкилоксониевыми солями обменная реакция с мономером, напр. тетрагидрофураном, приводит к активному циклич. оксониевому иону (II), дающему начало цепи:

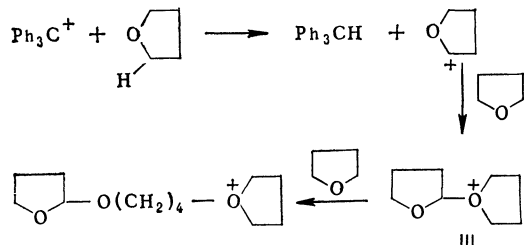


Обычно в качестве инициатора используют триэтилоксоний с BF_4^- , AlCl_4^- , SbCl_6^- , PF_6^- .

Иницирование стабильными карбониевыми ионами, напр. солями трифенилметилкарбония, может происходить двояко: 1) непосредственным присоединением иона к молекуле мономера:



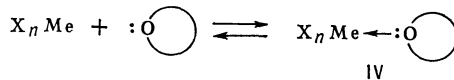
2) путем гидридного переноса с образованием трифенилметана и активного центра (III):



Образование трифенилметана установлено экспериментально при полимеризации тетрагидрофурана. По аналогичному механизму действует тропил- и диоксолений-ионы.

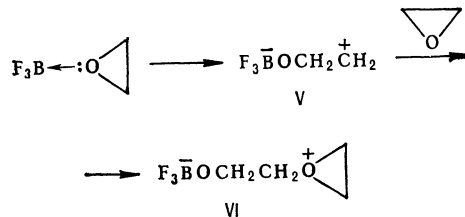
Эти методы иницирования особенно удобны для детального исследования механизма полимеризации, т. к. позволяют количественно генерировать активные центры.

Наиболее сложным является механизм формирования активных центров полимеризации при иницировании кислотами Льюиса (BF_3 , SbCl_5 , PF_6 и др.). Вслед за стадией комплексобразования, эквивалентной реакции иницирования с помощью протонных к-т, происходит раскрытие мономерного цикла.



Скорость и детальный механизм этого акта существенно зависят от наличия в системе сокатализаторов, а также от природы мономера и противоиона.

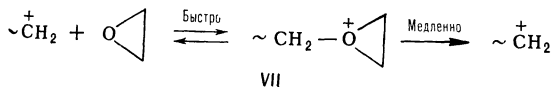
В случае α -окисей, обладающих высокой напряженностью, комплекс IV крайне неустойчив и быстро превращается в цвиттер-ион карбониевого (V) или оксониевого (VI) типа, напр.:



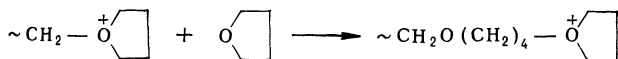
Аналогичный процесс у тетрагидрофурана затруднен и идет лишь на сильных к-тах; это обуславливает низкие скорости полимеризации. Добавки эпоксидов, однако, существенно облегчают образование активных центров и резко повышают таким образом скорость полимеризации.

Вода и спирты также промотируют полимеризацию, но участвуют одновременно в передаче цепи. Активными передатчиками являются эфиры. В катионных системах обнаружено несколько видов процессов гибели активных центров, приводящих в нек-рых случаях к прекращению полимеризации задолго до исчерпания мономера или достижения термодинамич. предела. По этой же причине измераемая концентрация активных центров редко соответствует исходной концентрации инициатора.

Вопрос о механизме роста цепи тесно связан с вопросом о природе активного центра. Если активный центр имеет карбониевый характер, то реакция следует механизму S_N1 , где лимитирующей стадией является раскрытие цикла в (VII):



Если же активный центр оксониевый, то акт роста цепи является истинно бимолекулярным (S_N2):

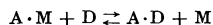


Очевидно, что в любой полимеризующейся системе могут присутствовать оба типа центров, находящиеся в равновесии, а их соотношение, зависящее от значений элементарных констант скорости, будет определяться особенностями мономера. Предполагается, что полимеризация эпоксидов протекает по механизму S_N1 , в то время как тетрагидрофуран, оксациклобутан и бидиклич. окиси полимеризуются по оксониевому механизму.

Для катионной полимеризации и сополимеризации О. о. весьма характерно образование циклов в результате передачи цепи на полиэфирный кислород



а также аналогичные процессы межцепного обмена. Это приводит к ряду своеобразных статистич. и кинетич. последствий. Участие полимерного кислорода и др. присутствующих в системе доноров (D) в равновесиях типа



уменьшает концентрацию активных центров роста А и понижает скорость процесса.

Преимущество катионной полимеризации О. о. — относительно высокие скорости даже при низких темп-рах. Однако ряд осложняющих процессов (обрыв и передача цепи, образование циклических фрагментов) и неясности в механизме затрудняют направленное осуществление этой реакции.

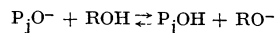
Анионная полимеризация. Под действием анионных катализаторов полимеризуются лишь напряженные циклы.

Ряд процессов полимеризации α -окисей, напр. полимеризация окиси этилена, инициированная натрий-нафталином или щелочью в присутствии этиленгликоля, следует кинетич. модели Флори для реакции без обрыва и передачи цепи, т. е. с образованием «живущего» полимера. Схема Флори предполагает одновременный рост постоянного числа кинетически идентичных активных частиц, результатом чего является узкое молекулярно-массовое распределение (распределение Пуассона).

В более общем виде механизм анионной полимеризации эпоксидов не укладывается в рамки этой схемы. Основной причиной этого является тот факт, что при наиболее распространенном способе инициирования

полимеризации щелочами, алколятами или аминами стадия инициирования часто оказывается существенно более медленной, чем рост цепи. Независимо от того, обусловлен этот эффект различием истинных констант скорости или связан с изменением характера среды и сольватации активных частиц, он искажает кинетику процесса, а молекулярно-массовое распределение становится более широким.

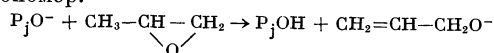
Другое осложняющее обстоятельство — наличие в полимеризующейся системе обменных реакций растущих макроанионов P_jO^- с гидроксилсодержащими соединениями (вода, спирты, гликоли), эквивалентных передаче цепи, напр.:



Гидроксилсодержащие соединения часто специально вводят в систему для регулирования мол. массы полимера, поскольку обменная реакция делает возможным участие всех алкоксильных групп в росте цепи. Степень полимеризации в этом случае определяется по ур-нию

$$\bar{P}_n = \frac{[M]_0 - [M]}{[P_jO^-] + [ROH]}$$

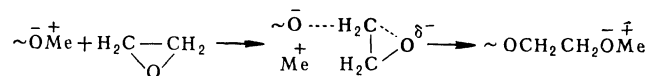
где $[M]_0$ и $[M]$ — соответственно исходная и текущая концентрация мономеров. Соединения, содержащие ОН-группы, образуются также при передаче цепи на мономер:



Наличие реакций обмена и передачи цепи на мономер приводит к существованию в системе различных по активности центров, а также ограничению роста макромолекул. Спирты, кроме того, участвуют в сольватации активных центров, комплексообразовании и т. п.

Катализаторы анионной полимеризации эпоксидов — производные щелочных и щелочно-земельных металлов: гидроксиды, алколяты, амиды и т. п. Менее эффективны в качестве катализаторов амины. Полимеризацию проводят в массе или среде эфирных растворителей (диоксан, тетрагидрофуран), часто с добавками спиртов, повышающих растворимость катализаторов, а также в полярных средах (диметилсульфоксид, гексаметилфосфамид и др.).

Рост цепи осуществляется путем последовательных актов нуклеофильного присоединения мономера к активному центру, представляющему собой чаще всего ионную пару:



Свободные алкоксианионы образуются, видимо, лишь в сильно сольватирующих средах (спиртах, диметилсульфоксиде, гексаметилфосфамиде) и в небольших количествах. Характерная особенность оксоанионов по сравнению с карбанионами — высокая степень локализации отрицательного заряда, обуславливает особую прочность ионных пар и их высокую склонность к ассоциации. В тетрагидрофуране, напр., сольватирующая способность к-рого невелика, активные центры полимеризации окиси этилена практически полностью ассоциированы.

По анионному механизму осуществляется, видимо, полимеризация на нек-рых твердых катализаторах — оксидах Ве, Mg и щелочно-земельных металлов, амидах, карбонатах, сульфатах Са, Sr, Ва и др., приводящих к исключительно высокомолекулярным полимерам окиси этилена. Здесь, однако, возможна предварительная донорно-акцепторная координация мономера, поскольку окись

пропилена также образует высокомолекулярные кристаллич. полимеры (при анионной полимеризации в р-ре образуются только аморфные олигомеры).

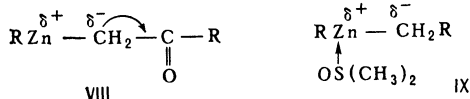
Высшие циклы в обычных условиях вполне устойчивы к действию анионов.

Полимеризация под действием металлоорганических соединений. Многие металлоорганические катализаторы обладают специфич. активностью при полимеризации эпоксилов, особенно замещенных, приводя в последнем случае к стереорегулярным полимерам.

Имеется ряд систем, катализирующих полимеризацию любых окисей, напр. триалкилалюминий с со-катализаторами.

Механизм полимеризации окисей в присутствии алюминийалкилов сложен и, видимо, различен для больших и малых циклов. Так, система $AlEt_3 - H_2O$ до соотношения компонентов 1:1 обладает кислотными свойствами, полимеризует оксакирлобутан и тетрагидрофуран в присутствии добавок α -окисей, склонна к образованию циклич. форм, т. е. проявляет черты, характерные для катионной полимеризации. Введение аминов полностью подавляет способность этой системы полимеризовать 4- и 5-членные циклы, но увеличивает ее эффективность в отношении α -окисей, повышая мол. массу полимеров и их стереорегулярность. К аналогичному эффекту приводит увеличение содержания воды. Эти данные предполагают существование двух типов активных центров — катионных и анионно-координационных, однако детальный механизм их возникновения не ясен. Аналогичные закономерности характерны для цинкорганич. катализаторов. Катализ. система $ZnEt_2 - H_2O$ при низком содержании воды обладает ярко выраженной кислотностью по отношению к простым эфирам, полимеризует оптически активную окись пропилена со значительной рацемизацией; ведет полимеризацию 3,3-дихлорметилосакирлобутана и тетрагидрофурана. Катионный характер этой системы резко подавляется при соотношении $H_2O:ZnEt_2$, превышающем 1:1.

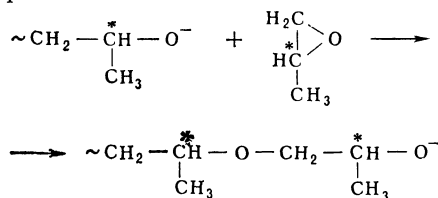
Функция сокатализатора в цинкорганич. системах (Et_2Zn , Bu_2Zn , Ph_2Zn) сводится в большинстве случаев к созданию поляризованных связей $Zn - O$ (вода, спирты, H_2O_2 , кислород), $Zn - S$ (молекулярная сера), $Zn - N$ (амины, гидразин, нитраты). При сокатализе кетонами поляризация создается карбонильной группой (VIII), а в случае диметилсульфоксида — сильным донорно-акцепторным взаимодействием (IX):



Полимеризация эпоксилов идет путем внедрения по поляризованной связи с предварительной координацией мономера. Кинетика полимеризации и молекулярно-массовое распределение образующихся полимеров, как правило, сложны.

Для металлоорганич. катализа полимеризации O. о. характерно образование стереорегулярных полимеров из замещенных эпоксилов. Механизм этих процессов подробно изучен на примере окиси пропилена. Полимеризация представляет собой в этом случае истинную сополимеризацию оптич. D- и L-изомеров. При катионной или анионной полимеризации в р-ре активные центры не способны к отбору мономера какой-либо конфигурации, и полимеризация рацемич. смеси приводит к атактич. полимерам. Если же в качестве мономера использовать только один из оптич. изомеров, то при анионной полимеризации образуется стереорегулярный изотактич. полимер, поскольку присоединение идет только к незамещенному углероду, а кон-

фигурация асимметрического атома (отмечен звездочкой) сохраняется:

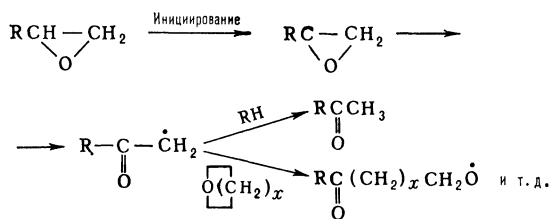


Рентгенографически подтверждена изотактич. структура всех известных до сих пор стереорегулярных полиэпоксилов. Исключение — поли-*трет*-бутилэтиленоксид, образующийся при анионном иницировании и являющийся синдиотактич. полимером.

При полимеризации на металлоорганич. катализаторах (Zn, Al, Fe) в системе одновременно присутствуют активные центры обеих конфигураций — A_D и A_L , способные специфично «выбирать» из смеси оптич. изомер определенной конфигурации. Соотношение концентраций энантиоморфных центров м. б. изменено введением различных асимметрич. соединений, взаимодействующих с катализатором. Образующийся полимер будет представлять собой соответственно эквивалентный ($A_D = A_L$) или неэквивалентный ($A_D \neq A_L$) набор D- или L-макромолекул, т. е. будет оптически активным или неактивным.

Действительная схема стереоспецифич. полимеризации α -окисей более сложна, и ее развитие во многом связано с разработкой количественных методов анализа стереорегулярности полимеров этого типа.

Полимеризация под действием радикальных инициаторов. Большинство окисей не полимеризуется по радикальному механизму. Это связано со склонностью образующихся при иницировании радикалов к изомеризации в α -кеторадикал, к-рый «предпочитает» отрыв водорода присоединению к циклу:



Радикальную полимеризацию, приводящую к короткоцепным разветвленным полимерам, наблюдали лишь в случае окиси стирола и фенилглицидилового эфира, где радикалы, видимо, более стабильны. Окись стирола полимеризуется радикально и при радиационном иницировании в жидкой и твердой фазах. Известна также чередующаяся сополимеризация окиси этилена с перфторпропиленом под действием перекисей, а также теломеризация α -окисей с олефинами.

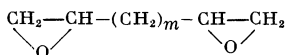
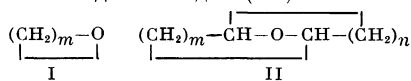
Полимеризация под действием излучений. Радиационным путем полимеризуются очень немногие окиси: 3,3-дихлорметилосакирлобутан и его аналоги в твердой и жидкой фазе, окись пропилена (в присутствии добавок окиси стирола), а также окиси циклогексена, изобутилена и тетрафторэтилена. Предполагается рост цепи по катионному механизму.

Появились сообщения о возможности фотохимич. иницирования полимеризации окисей в присутствии малеинового ангидрида или карбонила марганца.

Лит.: Фурукава Д., Саегуса Т., Полимеризация альдегидов и окисей, пер. с англ., М., 1963; Ring-opening polymerization, ed. by K. C. Frisch and S. L. Reegen, N. Y. — L., 1969; Катионная полимеризация, под ред. П. Пеша, пер. с англ., М., 1966; Дрейфус П., Дрейфус М., Хим. и технол. полимеров, № 11, 20 (1967); Addition and Condensation

polymerization processes, Adv. in Chem. Series, № 91, 1969; Тапакка У., J. Macromol. Sci., A1, 1059 (1967); Енколюпан Н. С., Иржан В. И., Розенберг Б. А., Усп. хим., 35, в. 4, 714 (1966); Saegusa T., J. Macromol. Sci., 6A, 997 (1972). К. С. Казанский.

ОКИСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРЫ (polymers of organic oxides, Polymere von organischen Oxiden, polymères des oxydes organiques). Органич. окиси (О.) — циклич. мономеры, содержащие в цикле один атом кислорода. В данной статье рассматриваются полимеры моноциклических (I) и бициклических (II) окисей, а также диэпоксидов (III).

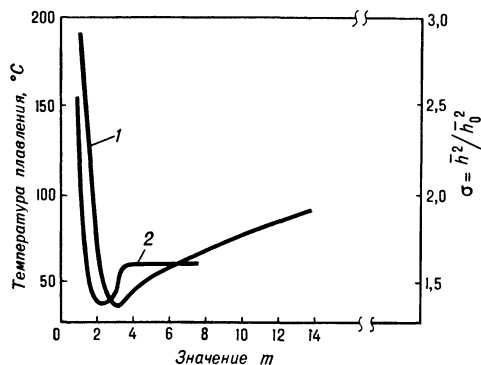


III

Моноциклич. окиси (синонимы для α -окисей — эпоксиды, оксираны; для β -окисей — оксетаны, оксациклубутаны) полимеризуются с образованием линейных простых полиэфиров. Характерной особенностью таких полимеров, определяющей весь комплекс их физич. свойств, является высокая термодинамич. и кинетич. гибкость макромолекул. Это обуславливает низкие значения темп-р плавления и стеклования (таблица), высокоэластичность и др.

В ряду полиэфиров $[-(\text{CH}_2)_m\text{O}-]_n$ все показатели гибкости макромолекул — темп-ры плавления и стеклования, размеры клубков, модули высокоэластичности имеют минимальные значения при $m = 2 - 3$, т. е. для полиэтиленоксида и полиоксациклубутана (см. рисунок). Растворимость полимеров этого типа проявляет ту же тенденцию при изменении m . Введение в цепь заместителей, особенно больших по объему или полярных, понижая гибкость молекул, способствует тем самым увеличению темп-р плавления полимеров, их прочности, снижению высокоэластичности и т. п.

В кристаллич. структуре незамещенных полиокисей, имеющих конформацию плоского зигзага ($m \geq 4$), наблюдается изменение с ростом m типа кристаллической решетки от моноклинной, характерной для политетрагидрофурана (см. *Тетрагидрофурана полимеры*), к орторомбической (полиэтилен, $m = \infty$). Для полиоктаметилениоксида ($m = 8$) могут реализоваться обе кристаллич. модификации. С ростом m в этом интервале монотонно возрастает темп-ра плавления полимеров.



Изменение темп-ры плавления (1) и размера клубков макромолекул (2) для полиэфиров $[-(\text{CH}_2)_m\text{O}-]_n$ в зависимости от значения m .

Способность к кристаллизации у полимеров монозамещенных О. зависит от взаимной ориентации заместителей, регулируемой способом синтеза полимера. Напр., анионная полимеризация замещенной О. пропилена

в р-ре приводит к нерегулярным некристаллизующимся полимерам, тогда как координационно-анионная — к кристаллич. изотактич. полимерам (см. *Окиси пропилена полимеры*). Известно большое число кристаллич. полимеров замещенных О. этилена, наибольший интерес среди к-рых представляют полимеры галогенгидринов и 2,3-эпоксидбутана.

Из пятичленных окисей полимеризуется лишь тетрагидрофуран, причем его полимеризация обратима (см. *Окисей органических полимеризация*). Замещенные О. этого типа вообще не удается превратить в полимер, в основном по термодинамич. причинам, но эти соединения участвуют в сополимеризации с более активными мономерами. Это же в полной мере относится к высшим окисям с числом групп CH_2 , равным 5 и более.

Свойства линейных полимеров органических окисей

Полимер	Темп-ра плавления, °C	Темп-ра стеклования, °C	Модуль упругости кристаллич. фазы Гн/м ² (кгс/см ²)	Характеристика равновесной гибкости макромолекул** $\langle h^2 \rangle^{1/2} / \langle h^2 \rangle_0^{1/2}$
Полиэтиленоксид $[-(\text{CH}_2)_2\text{O}-]_n$	66	-67	10 (10 ⁶)	1,38
Полипропиленоксид $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-]_n$	70	-75	25 (25 · 10 ⁴)*	1,59
Полиоксациклубутан $[-(\text{CH}_2)_3\text{O}-]_n$	35-37	—	—	1,43
Поли-3,3-дихлорметилоксациклубутан $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2-\text{O}-]_n$	170-180	7	10 ² (10 ⁶)	—
Политетрагидрофуран $[-(\text{CH}_2)_4\text{O}-]_n$	40-41	0	5,5 (5,5 · 10 ⁶)	1,58

* Значение для полиизобутиленоксида. ** Обозначение величин см. *Гибкость макромолекул*.

О. образуют сополимеры друг с другом, а также с мономерами др. типов — циклическими, виниловыми, карбонилсодержащими. Введение кислородного мостика в углеводородную очень повышает гибкость макромолекул, растворимость полимера, повышает адгезию. Возможно получение блоксополимеров различного типа (см. *Окисей органических сополимеры*).

В связи с низкими темп-рами плавления большинство полимеров моноциклических О. не находит прямого практич. использования. Исключение составляет водорастворимый полиэтиленоксид (см. *Окиси этилена полимеры*) и поли-3,3-дихлорметилоксациклубутан (*пентапласт* — СССР, *пентон* — США, Великобритания).

Наиболее широкое применение полиэферы на основе О. находят в виде гидроксилсодержащих олигомеров при синтезе *полиуретанов* и *уретановых каучуков*. Перспективно также введение в макромолекулы полиэфиров боковых ненасыщенных групп, обуславливающих способность полимера к серной или радикальной вулканизации. Образующиеся каучуки сохраняют ценные свойства исходных полиэфиров: морозостойкость, устойчивость к действию масел и т. п. Возможность синтеза полимеров и сополимеров О. с широкой вариацией состава, мол. массы и разветвленности позволяет тонко регулировать свойства конечных вулканизатов. Применение сополимеров предпочтительно, поскольку они исключают кристаллизацию каучуков.

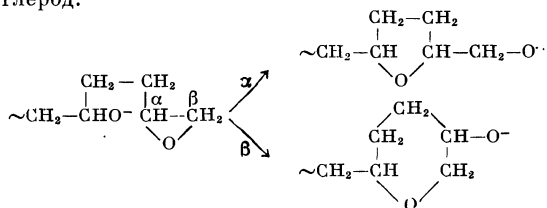
Мостиковые бициклические эфиры, а также нек-рые диэпоксиды полимеризуются с образованием полиэфиров, содержащих циклы в основной цепи и обладающих в связи с этим повышенной термич. стабильностью.

В случае 1,3- или 1,4-ориентации в цепи цикл накладывает серьезные конформационные ограничения, в результате чего повышается жесткость и темп-ра плавления полимеров, понижается их растворимость. Так, темп-ра плавления полимера 1,4-эпоксидциклогексана (II, $m = n = 2$) составляет ок. 450 °С. Этот полимер получают катионной полимеризацией в присутствии к-т Льюиса и сокатализаторов. Сополимеризация 1,4-эпоксидциклогексана с тетрагидрофураном, окисью пропилена и эпоксигидрином приводит к более низкоплавающим, растворимым и эластичным полимерам.

Полимеризация таких бициклич. О., как окиси циклопентена, циклогексена (II, $m = 0$), приводит к образованию полимеров с циклами в положении 1,2, практически не отличающихся от линейных полимеров. Цикл в этом случае практически не ограничивает гибкости цепи, темп-ра плавления составляет 60—70 °С, полимеры хорошо растворимы.

Полимеризация бициклич. мономеров, содержащих функциональные группы в периферич. части цикла, открывает возможность модифицировать затем образующийся полимер.

Диэпоксиды сопряженных диенов полимеризуются с образованием шитых полимеров. Так, моноокис дивинила (III, $m = 0$) полимеризуется, в основном, с образованием твердого шитого полиэфира. Полимеризация диэпоксидов несопряженных диенов приводит, напротив, к растворимым полимерам с циклами в основной цепи. Рост цепи происходит по меж- и внутримолекулярному механизмам, причем возможность циклизации определяется термодинамич. причинами, а структура образующихся циклов — конкуренцией путей раскрытия второй эпокси группы атакой на α - или β -углерод:



При полимеризации 1,2,5,6-диэпоксигексана (III, $m = 2$) образуются, в основном, тетрагидрофурановые циклы в цепи.

Полимеры диэпоксидов обладают повышенной жесткостью и низкой растворимостью. Их термич. разложение начинается вблизи 200 °С. Метод циклополимеризации диэпоксидов и др. подобных мономеров с окисными циклами сулит определенные возможности регулирования структуры цепи.

Лит.: Polyethers, ed. N. G. Gaylord, v. 3, pt 1 — Polyalkylene oxides and other polymers, N. Y., 1962; Encyclopedia of polymer science and technology, v. 6, N. Y.—[a. o.], 1967, p. 103. См. также лит. при ст. Окисей органических полимеризация. К. С. Казанский.

ОКИСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРЫ (copolymers of organic oxides, Mischpolymere von organischen Oxiden, copolymères des oxydes organiques). Будучи активными мономерами, органич. окиси (О.) легко сополимеризуются друг с другом, а также с мономерами др. типов — циклическими, карбонилсодержащими и виниловыми. С практической точки зрения наиболее важным направлением в сополимеризации О. является синтез гидроксилсодержащих олигомеров для *полиуретанов*. В зависимости от способа проведения процесса м. б. получены би- или полифункциональные олигоме-

ры. Использование сополимеров с широкой вариацией природы мономерных звеньев и состава позволяет более тонко регулировать физико-механич. свойства уретановых вулканизатов и, что не менее важно, их склонность к кристаллизации.

Сополимеризацию α -О. с циклами большего размера (оксетаны, тетрагидрофуран) проводят обычно катионным путем, причем активность сомономеров определяется гл. обр. их основностью. По анионному механизму получают статистич. и блоксополимеры различных α -О. Последние используют как *поверхностно-активные вещества*; соотношением окиси этилена и второго сомономера (окиси пропилена или бутилена) регулируют гидрофильность сополимера.

Другое перспективное направление — сополимеризация простых α -О., чаще всего окиси пропилена (см. Окиси пропилена полимеры), с мономерами этого же типа, содержащими ненасыщенные группы, с последующей серной или радикальной вулканизацией. Получающиеся каучуки, как и аналогичные им полисульфидные, обладают прекрасными механич. характеристиками и высокой термостойкостью (см. Эпоксидные каучуки).

О. могут сополимеризоваться также с β -пропиолатоном, циклич. формальдами и ацетальдами, N-карбоксамидридами α -аминокислот (ангидриды Лейкса) и циклич. ангидридами дикарбонных к-т. Статистич. характер сополимеров установлен лишь в одиночных случаях; часто в системе образуются гомополимеры. С ангидридами к-т эпоксиды образуют чередующиеся сополимеры состава 1 : 1. При сополимеризации эпоксидов с азиридинами происходит прививка гликолевых групп по NH-группам гомополимера азиридина.

Сополимеризация О. с альдегидами систематически не исследована, хотя определенно установлено положительное влияние ацетальных групп на термич. стабильность *полиметиленаоксида* и др. полиальдегидов. Введение эпоксидов в полиметиленаксидную цепь м. б. достигнуто их сополимеризацией с формальдегидом или триоксаном при катионном инициировании. Известен также двухстадийный способ синтеза блоксополимера окиси этилена с ацетальдегидом, обладающего повышенной термич. стабильностью. При сополимеризации эпоксидов с окисью углерода образуется чередующийся сополимер сложной структуры.

Другую группу образуют сополимеры О. с виниловыми мономерами. Эта область лишь начинает развиваться, однако ясно, что введение простых эфирных связей в углеродные цепочки виниловых полимеров позволит улучшить нек-рые их свойства: эластичность, гидрофильность, адгезию. Относительно просто обстоит дело с привитой и блоксополимеризацией, к-рые обычно проводят анионным путем, причем основной чаще является «живой» виниловый полимер (полстирол, поливинилнафталин, полиакрилонитрил). Возможна прививка винилового мономера к полиэтиленоксиду при его механодеградации. Синтез блоксополимеров путем рекомбинации «живущих» анионов и катионов осуществлен на примере полистирола и политетрагидрофурана.

Возможность синтеза статистич. сополимеров О. с виниловыми мономерами определяется, в основном, их способностью полимеризоваться по одинаковому механизму. Наиболее общим способом синтеза является в связи с этим катионная полимеризация, охватывающая большинство непредельных и циклич. мономеров. α - и β -О. сополимеризуются в различных комбинациях со стиролом и его производными, изобутиленом, акрилонитрилом, простыми виниловыми эфирами в присутствии к-т Льюиса с образованием, как правило, низкомолекулярных полимеров. В ряду α -О. склонность к сополимеризации со стиролом растет с увеличением карбониевого характера активного центра. Тетрагидрофуран и его производные с трудом вступают в такую сополимеризацию в связи с существенно иным

(оксониевым) механизмом роста цепи. Введение циклич. формалей, занимающих промежуточное положение, может улучшать результаты сополимеризации «оксониевых» мономеров со стиролом, изобутиленом и др.

По радикальному механизму сополимеры образуют только α -О., как более напряженные. Известны их сополимеры с этиленом, винилиденхлоридом, перфторпропиленом и хлортрифторэтиленом, но только в двух последних случаях образуется статистич. сополимер.

Лит.: Patsiga R. A., J. Macromol. Sci., pt C. 1, 223 (1967); Саундерс Д. Ж., Х. К. Фриш, Химия полиуретанов, пер. с англ., М., 1968. См. также лит. при ст. Оксией органических полимеризация. К. С. Казанский.

ОКСИ ПРОПИЛЕНА ПОЛИМЕРЫ, полиоксипропилены, полипропиленоксиды [poly(propylene oxide), Polypropylenoxid, polyoxurpropylene].

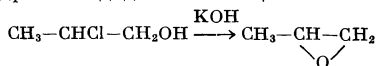
Оксид пропилен (пропиленоксид, 1,2-эпоксипропан) $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_2$ (О. п.) — бесцветная

жидкость, с эфирным запахом; т. кип. 34,6 °С; т. пл. —112,13 °С; d_4^{20} 0,8311; n_D^{20} 1,3664; критич. темп-ра 215,3 °С; давление пара p и абсолютная темп-ра T связаны в интервале от —30 до 33,4 °С ур-нием $\lg p = 10,615 - 1722,7/T$ (p в н/м^2) или $\lg p = 8,49 - 1722,7/T$ (p в мм рт. ст.); теплота испарения 28,9 кДж/моль (6670 кал/моль); теплота сгорания Q_v 1916 кДж/моль (457,68 ккал/моль), стандартная теплота образования —121,7 кДж/моль (—28,84 ккал/моль); энтропия 281,1 $\text{дж/(моль} \cdot \text{К)}$ [67,15 $\text{кал/(моль} \cdot \text{К)}$]; уд. теплоемкость c_p^0 72,68 $\text{дж/(моль} \cdot \text{К)}$ [17,36 $\text{кал/(моль} \cdot \text{°C)}$]; теплота полимеризации (жидк. — тв.) ок. 105 кДж/моль (25 ккал/моль); вязкость при 20 °С 0,38 $\text{мн} \cdot \text{сек/м}^2$, или спз ; дипольный момент 6,50 $\cdot 10^{-30}$ $\text{к} \cdot \text{м}$ (1,95 D). О. п. хорошо смешивается с водой (1 : 1,5), спиртами, эфиром и многими органич. растворителями; при —5 °С образует с водой кристаллогидрат (т. пл. —3 °С). Азеотропные смеси: H_2O , 99% О. п. (т. кип. 39,8 °С); CH_2Cl_2 , 23% О. п. (т. кип. 40,6 °С); C_5H_{12} , 57% О. п. (т. кип. 27,5 °С).

Чистая О. п. вполне устойчива к нагреванию; ее термич. разложение до окиси углерода и этана наблюдается вблизи 500 °С. В контакте с активными поверхностями (Al_2O_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{W O}_3$ и др.) разложение, а также изомеризация в пропионовый альдегид, ацетон или аллиловый спирт идут при более низких темп-рах. В присутствии воды, щелочных или кислотных агентов возможна частичная изомеризация О. п. при нормальных условиях.

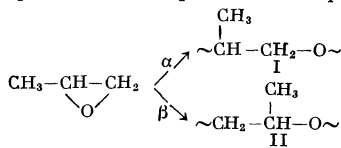
О. п. токсична, но в меньшей степени, чем оксид этилена. При попадании на кожу вызывает ожог. Летучесть О. п., а также низкая темп-ра воспламенения (—28,9 °С) требуют особых предосторожностей при хранении и работе.

О. п. получают дегидрохлорированием 1,2-пропилхлоргидрина под действием щелочи:



или прямым окислением пропилена. Очистку осуществляют ректификацией.

Полипропиленоксиды (П.). Полимеризация О. п. идет с раскрытием цикла по эфирной связи. В связи с асимметрией молекулы мономера возможны два направления этого процесса, приводящее к образованию мономерных звеньев различной структуры:



Благодаря стерич. эффекту β -разрыв предпочтительнее. При анионной полимеризации вероятность раскрытия цикла с образованием звеньев типа II очень близка к единице, тогда как полимеры, образующиеся в катионных процессах, содержат статистич. набор звеньев различной структуры.

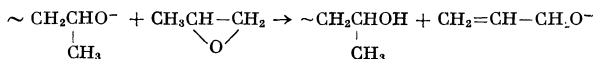
Изотактический П. м. б. получен полимеризацией О. п. в присутствии металлоорганич. катализаторов (См. Оксией органических полимеризация). Существует в оптически активной и рацемич. форме (См. Оптически активные полимеры). Изотактич. П. кристаллизуется в ячейке орторомбич. типа, включающей 2 полимерных цепи, взаимное расположение к-рых таково, что наличие противоположных по конфигурации (D или L) макромолекул не препятствует кристаллизации. Плотность полностью кристаллич. полимера 1,157 г/см^3 , степень кристалличности варьирует в очень широких пределах и зависит, в основном, от способа синтеза. Большинство полимеров этого типа структурно неоднородно и содержит фракции, различающиеся по стереорегулярности; фракционирование м. б. осуществлено путем охлаждения р-ров П. в n -гексане, ацетоне, изооктане.

Мол. масса П. лежит в интервале от нескольких десятков тысяч до нескольких миллионов, молекулярно-массовое распределение является широким.

В связи с низкой темп-рой плавления (не выше 75 °С) стереорегулярный П. не находит непосредственного практич. применения.

Полипропиленгликоль — низкомолекулярный П., имеющий две концевые гидроксильные группы, получают анионной или кислотно-каталитич. полимеризацией в присутствии воды и гликолей, регулирующих состав концевых групп и мол. массу полимера.

В отсутствие гидроксилсодержащих добавок П., получаемый анионной полимеризацией, содержит значительную долю ненасыщенных концевых групп (аллильных и проенильных), что отрицательно сказывается при использовании этого полимера в синтезе полиуретанов. Причина появления таких концевых групп в полимере — передача цепи на мономер:



Полипропиленгликоль представляет собой бесцветную вязкую жидкость и характеризуется след. показателями:

Мол. масса	150—4000
Плотность, кг/м^3 (г/см^3)	990—1020 (0,99—1,02)
Показатель преломления n_D^{25}	1,443—1,451
Уд. теплоемкость, $\text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}$	1,76—1,97
[$\text{кал/(г} \cdot \text{°C)}$]	[0,42—0,47]
Вязкость, $\text{мн} \cdot \text{сек/м}^2$, или спз	
при 25 °С	60—1200
при 100 °С	3—80
Темп-ра стеклования*, °С	от —60 до —75
Диэлектрич. проницаемость	6—7
Дипольный момент, $\text{к} \cdot \text{м}$ (D)	
(бензол, 20 °С)	
при мол. массе 400	$12 \cdot 10^{-30}$ (3,6)
при мол. массе 4000	$28,4 \cdot 10^{-30}$ (8,5)

* По данным различных авторов.

Коммерческий полипропиленгликоль имеет узкое молекулярно-массовое распределение: ($M_w/M_n \approx 1,14—1,25$). Коэфф. для расчета мол. массы по данным характеристик. вязкости приведены в таблице.

Растворителями полипропиленгликоля являются кетоны, хлорпроизводные, бензол, толуол. Растворимость в воде резко падает с увеличением мол. массы; склонность к растворению в углеводородных средах

Коэффициенты в уравнении $[\eta] = KM^a$, связывающем характеристическую вязкость и молекулярную массу полипропиленоксида

Растворитель	Темп-ра, °C	K, дл/г	α	Интервал мол. масс
Бензол	25	$1,12 \cdot 10^{-4}$	0,77	$3 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^6$
Толуол	25	$1,29 \cdot 10^{-4}$	0,75	То же
Гексан	46	$1,97 \cdot 10^{-4}$	0,67	»
Метанол	20	$4,06 \cdot 10^{-4}$	0,64	до $3 \cdot 10^3$
Тетрагидрофуран	20	$5,50 \cdot 10^{-4}$	0,62	То же
Циклогексанол	21	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,50	»

при этом, напротив, растет. Так, *n*-гексан при 40—45 °C растворяет высокомолекулярные образцы П.

Полипропиленгликоль используют, в основном, как полупродукт в синтезе полиуретанов.

Прочие гомо- и сополимеры окиси пропилена. В синтезе шитых полиуретанов применяют полиоксипропиленполиолы, получаемые присоединением О. п. к многоосновным спиртам (глицерин, сорбит, ксилит, маннит и др.) в присутствии щелочных катализаторов; их свойства зависят от степени разветвленности и длины цепи. Аналогичным образом м. б. получены полиоксипропиленовые производные спиртов, фенолов, аминов, меркаптанов и др. соединений с подвижным водородом. Хорошо известны также используемые как поверхностно-активные вещества блоксополимеры О. п. с окисью этилена («плюроник», «тетроник» и др.). Их свойства регулируются соотношением длины блоков. Статистич. сополимеры О. п. с тетрагидрофураном, имеющие гидроксильные концевые группы и используемые также в синтезе полиуретанов, получают кислотно-каталитич. путем в присутствии спиртов и гликолей.

Наряду с синтезом полиуретанов успешным направлением использования свойств П. является создание каучуков на основе сополимера О. п. с непредельными органич. окисями — моноокисью дивинила, аллилглицидиловым эфиром, глицидилметакрилатом, окисью винилциклогексена. Их введение в цепь несколько снижает способность полимера к кристаллизации и делает возможной вулканизацию серой. Каучуки этого типа по морозостойкости, устойчивости к действию масел и озона, механич. свойствам [прочность при растяжении до 20 Mn/m^2 (200 kg/cm^2), относительное удлинение до 600%], эластичности при низких темп-рах не уступают др. каучукам, в том числе натуральному. Попытки прямого сшивания П. свободными радикалами, фотохимически и радиационно приводят обычно к его деструкции.

П. весьма склонны к деструкции с разрывом цепи, что обусловлено наличием третичного углеродного атома. При пиролизе П. выше 270—280 °C образуются ацетальдегид, ацетон, пропилен. Термоокислительная деструкция в атмосфере кислорода идет с образованием воды (до 60%), уксусного и муравьиного альдегидов (до 40%), ацетона, метана, СО и водорода. Для стабилизации полимера используют обычные антиоксиданты (фенолы, амины). Ниже некрой критич. концентрации (0,2% по массе) ингибирующая эффективность антиоксидантов мала.

Лит.: Саундерс Дж. Х., Фриш К., Химия полиуретанов, пер. с англ., М., 1968; Грубер [Е.] [и др.], Хим. и технол. полимеров, № 6, 119 (1965). См. также лит. при ст. Окисей органических полимеризация. К. С. Казанский.

ОКИСИ ЭТИЛЕНА ПОЛИМЕРЫ, полиоксиды этилены, полиэтиленоксиды [poly (ethylene oxide), Polyäthylenoxid, polyoxyéthylène].

Оксид этилена (этиленоксид, эпоксиэтан) $H_2C - CH_2$

(О. э.) — бесцветная жидкость со специфич. запахом, т. кип. 10,73 °C; т. замерз. — 112,55 °C; $d_4^{10,7}$ 0,8827;

n_D^{20} 1,360; вязкость при 10 °C 0,283 $mn \cdot sec/m^2$, или spz ; критич. параметры: давление 4,98 mn/m^2 (50,7 kg/cm^2), темп-ра 195,8 °C; давление пара и абсолютная темп-ра связаны уравнением:

$$\lg p = -2045,7/T - 0,0215T + 2,3328 \cdot 10^6 T^2 + 15,441$$

где p в mn/m^2 , или $\lg p = -2045,7/T - 0,0215T + 2,3328 \cdot 10^5 T^2 + 13,163$, где p в $mm \cdot rt. \cdot st.$; теплота испарения 25,54 $дж/моль$ (6,101 $ккал/моль$) [10,7 °C]; молярная теплоемкость c_p 48,19 $дж/(моль \cdot K)$

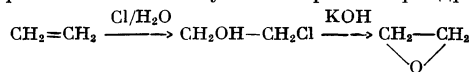
[11,51 $ккал/(моль \cdot ^\circ C)$], удельная 1,84 $кдж/(кг \cdot K)$ [0,44 $ккал/(г \cdot ^\circ C)$] [жидкость от —25 до 10 °C], 1,12 $кдж/(кг \cdot K)$ [0,268 $ккал/(г \cdot ^\circ C)$] [газ, 34 °C, 10 kn/m^2]; теплота сгорания Q_p 1310 $кдж/моль$ (312,5 $ккал/моль$); стандартная теплота образования (ΔH_f°) — 51,04 $кдж/моль$ (—12,19 $ккал/моль$) для газообразного и —76,8 $кдж/моль$ (—18,29 $ккал/моль$) для жидкого мономера; стандартная энтропия 243,4 $дж/(моль \cdot K)$ [58,13 $ккал/(моль \cdot K)$]; диэлектрич. проницаемость 13,9 при —1 °C; дипольный момент $6,27 \cdot 10^{-30}$ $к \cdot м$ (1,88 D).

О. э. хорошо растворима в большинстве органич. растворителей (спиртах, эфирах, диоксане, кетонах, бензоле, хлорпроизводных), а также в воде. Пары О. э. устойчивы при нагревании до 370—380 °C; при более высоких темп-рах идет разложение до окиси углерода (40—50%), метана (35—40%), водорода и этана. Изомеризация О. э. в ацетальдегид происходит лишь при 500 °C, но в контакте с Al_2O_3 — уже при 200—300 °C.

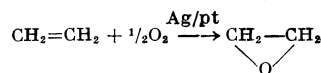
Смеси О. э. с воздухом взрывоопасны в широких концентрационных пределах — от 3 до 100% О. э. при нормальных условиях. В присутствии инертных разбавителей (азот, CO_2 , низшие углеводороды) пределы существенно изменяются.

При работе с О. э. необходимо удаление источников взрыва — нагретых поверхностей, открытого пламени, статич. электричества, искр и т. п. Пары О. э. крайне токсичны: в малых количествах обладают наркотич. действием, в значительных — приводит к раздражению слизистых оболочек, удушью и отеку легких. Короткое пребывание в атмосфере, содержащей 0,025% (по объему) О. э., не является безвредным и признаки отравления появляются через несколько часов. Предельно допустимая концентрация О. э. в воздухе — 0,001 $г/м^3$ (mg/l), а порог восприятия запаха О. э. человеком равен 1,26 $г/м^3$ (mg/l). Жидкая О. э. в присутствии влаги вызывает сильные ожоги.

В пром-сти О. э. получают через хлоргидрин

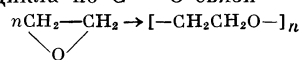


либо прямым каталитич. окислением этилена:



Второй способ более прогрессивен технологически и дает чистую О. э. Окончательную очистку мономера производят ректификацией.

Полиэтиленоксиды (П. э.) О. э. полимеризуется под воздействием большого числа катализаторов. Термическая и радикальная полимеризация О. э. практически не наблюдаются. Полимеризация идет с раскрытием эпоксидного цикла по С — О-связи



и сопровождается большим тепловыделением: теплота полимеризации жидкого мономера составляет 109 $кдж/моль$ (26 $ккал/моль$). Высокая теплота реакции, а также склонность к полимеризации в присутствии

разнообразных агентов являются причиной «спонтанной» полимеризации, протекающей в редких случаях как тепловой взрыв. В связи с этим хранение О. э. требует особых предосторожностей.

П. имеет широкий интервал мол. масс — от 10^2 (диэтиленгликоль) до 10^7 . В зависимости от мол. массы это бесцветные жидкости, воскообразные или твердые продукты. Изменение темп-ры плавления П. со степенью полимеризации (\bar{P}) дано на рис. 1. Темп-ра стеклования П. лежит вблизи -60°C .

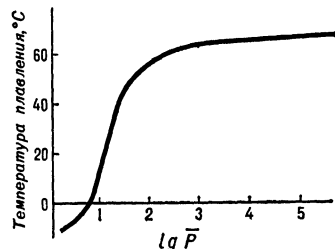


Рис. 1. Зависимость темп-ры плавления полиэтиленоксида от степени полимеризации.

П. кристаллизуется в моноклинной ячейке, включающей четыре цепи, конформация — спираль $7/2$; плотность полностью кристаллич. полимера 1330 кг/м^3 ($1,33 \text{ г/см}^3$). Степень кристалличности полимеров достигает, по данным ЯМР, 92—95%. Теплота плавления составляет по разным данным $7,64$ — $8,92 \text{ кДж/моль}$ (1825 — 2130 кал/моль), энтропия $4,22$ (при постоянном объеме) и $5,85$ (при постоянном давлении) $\text{кал/(моль}\cdot^\circ\text{C)}$.

Плотность П. лежит в пределах $1,16$ — $1,30 \text{ г/см}^3$ и зависит, в основном, от степени кристалличности [плотность полностью аморфного полимера 1120 кг/м^3 ($1,12 \text{ г/см}^3$)] и мол. массы; темп-рный коэфф. уд. объема $6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/(\text{кг}\cdot\text{K})$ [$6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/(\text{г}\cdot^\circ\text{C})$].

П. растворимы в воде и в большинстве органич. растворителей, исключая парафиновые углеводороды, причем растворимость в воде сохраняется до самых высоких мол. масс. Коэфф. для расчета мол. масс из характеристич. вязкости приведены в таблице.

Коэффициенты в уравнении $[\eta]=KM^a$, связывающем характеристическую вязкость и молекулярную массу полиэтиленоксида

Растворитель	Темп-ра, $^\circ\text{C}$	K, дл/г	α	Интервал мол. масс
Бензол	25	$3,97 \cdot 10^{-4}$	0,686	$8 \cdot 10^4$ — $5 \cdot 10^6$
Вода	25	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,73	10^2 — 10^5
Вода	30	$1,25 \cdot 10^{-4}$	0,78	10^4 — 10^7
Метанол	20	$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,72	до $2 \cdot 10^4$
ССl ₄	20	$6,9 \cdot 10^{-4}$	0,61	до $2 \cdot 10^4$

Полимеры О. э. склонны к различным видам деструкции: термической, окислительной, химической. Термодеструкция П. при 320 — 370°C приводит к формальдегиду, этанолу, CO_2 и воде; О. э. в продуктах не наблюдается. Потеря в массе полимера (мол. масса $10\ 000$) за 30 мин при 324°C составляет ок. 7%, а при 363°C — 98,6%. Основные продукты окислительной деструкции — H_2O , формальдегид, CO_2 . Разрыв цепи, приводящий к увеличению содержания гидроксильных и карбонильных групп и падению вязкости полимера, интенсивно идет даже при комнатной темп-ре. Деструкция протекает и в р-рах; она сильно ускоряется ионами Fe^{3+} и Cr^{3+} , особенно на свету. Окислительная деструкция сильно замедляется добавками обычных антиоксидантов (фенолов, аминов, стабильных радикалов); в водном р-ре эффективны добавки пропилгаллата, изопропилового, этилового и аллилового спиртов (0,2—0,5%).

Полимеры О. э. деструктируют под действием надкислой к-ты, перекиси водорода, хлора, брома, радикальных инициаторов, озона. Таким путем из высокомолекулярных полимеров м. б. получены более низко-

молекулярные. Полимеры с мол. м. 10^6 — 10^7 разрушаются при высокоскоростном перемешивании р-ров; процесс носит радикальный характер, а образующиеся радикалы способны иницировать полимеризацию других мономеров, например метилметакрилата, с образованием блоксополимеров. При γ -облучении одновременно с деструкцией идет образование сшитого геля.

По физико-механич. свойствам и сферам применения полимеры О. э. можно разделить на две группы: низкомолекулярные полимеры с гидроксильными концевыми группами (полиэтиленгликоли) и высокомолекулярные полимеры.

Полиэтиленгликоли (мол. масса до 40 тыс.) — жидкие или воскообразные продукты с низкой упругостью пара, вязкостью от 4 до $1000 \text{ м.м}^2/\text{сек}$ (сст) (100°C), плотностью 1120 — 1200 кг/м^3 ($1,12$ — $1,20 \text{ г/см}^3$), n_D^{25} $1,459$ — $1,467$, уд. теплоемкостью $2,05$ — $2,18 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{K)}$ [$0,49$ — $0,52 \text{ кал/(г}\cdot^\circ\text{C)}$], поверхностным натяжением 43 — 45 мН/м (дин/см), тепловой плавления ок. 170 кДж/кг (40 кал/г). Эти полимеры под маркой «карбовакс» (США) получают по след. технологии. Иницирующий гликоль с катализатором загружают в реактор, в к-рый затем при 100 — 150°C подают О. э. до получения полимера заданной мол. массы, согласуя скорость подачи мономера с возможностями отвода тепла.

Полиэтиленгликоли используют в качестве смачивателей, умягчителей и антистатич. агентов в текстильной пром-сти, связующего — в фармацевтич. пром-сти и косметике, как компонент мощных средств, а также в производстве уретановых каучуков, где они обеспечивают высокую прочность, эластичность и низкую темп-ру хрупкости вулканизатов.

Аналогичные функции выполняют продукты конденсации О. э. со спиртами, алкилфенолами, карбоновыми к-тами, аминами, меркаптанами. Большинство этих продуктов, как и блоксополимеры О. э. и окиси пропилен («плюроник»), «тетроник»), являются неионогенными поверхностно-активными веществами, в которых полиоксиэтиленовые блоки выполняют гидрофильную функцию.

Высокомолекулярные полимеры О. э. (мол. масса от 500 тыс. до 10 млн.) — водорастворимые термопластичные полимеры, обладающие хорошими механич. свойствами:

Прочность при растяжении*, Мн/м^2 (кгс/см^2)	13—17 (130—170)
Модуль при растяжении, Мн/м^2 (кгс/см^2)	200—500 (2000—5000)
Относительное удлинение, %	700—1200
Твердость по Шору (шкала А)	99
Темп-ра плавления, $^\circ\text{C}$	66—68

* Прочность при растяжении ориентированных пленок может достигать 70 — 100 Мн/м^2 (700 — 1100 кгс/см^2).

Полимеры такого типа под маркой «полиокс» (США), «алкокс» (Япония) в виде порошка или мелких гранул получают суспензионной полимеризацией при 20 — 50°C в среде осадителей полимера в присутствии амида, амид-алкоголята или аммиака Са, а также Zn- и Mg-органич. соединений. Полиокс поддается любым способам переработки — литью, экструзии, каландрованию, прессованию. Он образует нити и пленки, обладающие высокой прочностью и эластичностью. Механические свойства полимера мало изменяются при нахождении в воздухе с влажностью до 90%; а при более высокой влажности прочность полимера резко ухудшается. Полиокс совмещается с многими природными и синтетич. полимерами, а также с рядом пластификаторов. С другой стороны, он устойчив к действию масел и смазок.

В связи с высокой кристалличностью полиокс резко теряют прочностные свойства вблизи темп-ры плавления, однако и выше этой темп-ры сопротивление сдвигу достаточно велико. Вязкость расплава полиокса слабо зависит от темп-ры и характеризуется резко аномальной зависимостью от скорости сдвига. Псевдопластичность обнаруживают также водные р-ры полиокса даже при очень низких концентрациях полимера. При высоких концентрациях полиокс образует с водой эластичные гели.

Для водных р-ров полиокса характерно наличие верхнего температурного предела растворимости. Этот

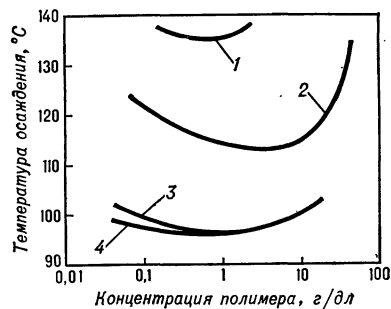


Рис. 2. Зависимость темп-ры осаждения полиокса из водных р-ров от его концентрации и мол. массы.

предел зависит от концентрации полимера и его мол. массы (рис. 2). Предел растворимости сдвигается в область более низких темп-р при добавках различных солей (рис. 3), к-рые понижают также характеристич. вязкость полимера. Нерастворимы в воде кристаллич. комплексы полиокса с HgCl_2 , полиакриловой к-той, мочевиной и тиомочевиной.

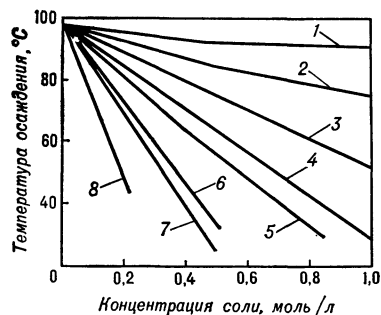


Рис. 3. Зависимость темп-ры осаждения полиокса из водных р-ров от концентрации и природы добавленной к р-ру соли (концентрация полимера 0,5% по массе): 1 — LiCl ; 2 — NaCl ; 3 — KF ; 4 — KOH ; 5 — Li_2SO_4 ; 6 — MgSO_4 , K_2SO_4 ; 7 — Na_2CO_3 , K_2CO_3 ; 8 — Na_3PO_4 .

Полиокс растворим при комнатной темп-ре в ацетонитриле, этилен- и метилдихлориде, трихлорэтилене и CCl_4 , а при повышенной темп-ре — в кетонах, бензоле, метаноле. Полимер не растворим в парафинах, гликолях, глицерине.

Область технич. применения полиокса непрерывно расширяется. Он рекомендуется для применения в текстильной промышленности (шлихтование тканей, нетканые материалы, антистатик), как загуститель с высокой вязкостью (латексы, латексные краски), упаковочный материал или защитные покрытия для водорастворимых препаратов (удобрения, чернила, краски) или пищевых продуктов, связующего в керамич. и др. отраслях пром-сти. Низкая токсичность и устойчивость к действию биологич. кислорода допускают разнообразные применения полиокса в медицине, фармацевтической и пищевой пром-сти, косметике. Известны моющие и аэрозольные композиции на основе полиокса. Наиболее высокомолекулярные образцы полиокса обладают хорошими коагулирующими и флокулирующими свойствами и могут эффективно использоваться в этом направлении. Их действие в меньшей степени чувствительно к pH среды, чем, напр., у полиакриламида.

Большой интерес представляет способность полиокса значительно (до 70%) снижать гидродинамич. сопротивление в водных и водно-органических р-рах при концентрациях полимера 0,001—0,003%. Этот эффект возрастает с увеличением мол. массы, но снижается при повышении темп-ры. Эта способность полиокса и ряда др. водорастворимых полимеров используется для снижения сопротивления трубопроводов при перекачке жидкостей, р-ров и пульп.

Лит.: Окись этилена, М., 1967; Davidson R.L., Sittig M., Water-soluble resins, N. Y.—L., 1962; Nonionic surfactants, Ed. by M. Schick, N. Y., 1967 (Surfactant sciences series, v. 1); Hoyt I. V., Polymer Lett., 9, 831 (1972).

Р. С. Казанский.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ — см.

Дегидрополиконденсация.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ — см. Иницирование полимеризации.

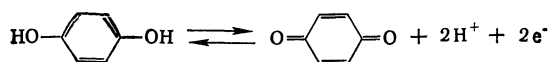
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ, редокситы (redox polymere, Redoxpolymere, polymères redox).

Содержание:

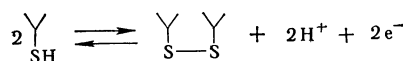
Введение	432
Классификация	432
Основные количественные характеристики	433
Кинетика окислительно-восстановительных реакций	434
Получение и свойства редокс-полимеров	435
Получение и свойства редокс-ионитов	439
Регенерация	442
Применение	442

Введение. Окислительно-восстановительные полимеры — полимеры, макромолекулы к-рых содержат группы, способные к окислительно-восстановительным превращениям. О.-в. п. часто наз. также электронообменниками, однако этот термин неточен, т. к. в ходе окислительно-восстановительной реакции происходит не обмен, а перенос электронов. При переносе каждого электрона либо образуется (или исчезает) положительный заряд, либо исчезает (или образуется) положительно заряженный ион. Типичные окислительно-восстановительные реакции приведены ниже:

а. Система гидрохинон (восстановленная форма)/хинон (окисленная форма):



б. Система сульфгидрил (восстановленная форма)/дисульфид (окисленная форма):



Помимо групп, способных к окислительно-восстановительным превращениям, в макромолекулы О.-в. п. могут также входить ионообменные группы ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ и др.).

Классификация. О.-в. п. делят обычно на два класса в зависимости от наличия или отсутствия в них ионообменных групп, а также от функций, к-рые выполняет в полимерах углеводородная матрица и от типа связи между матрицей и реакционноспособными группами:

1. Собственно О.-в. п., или редокс-полимеры, углеводородная матрица к-рых содержит только окислительно-восстановительные группы. Эти полимеры м. б. получены поликонденсацией, полимеризацией или методом полимераналогичных превращений. В последнем случае окислительно-восстановительную систему вводят в предварительно синтезированный «инертный» полимер, к-рый может присоединять эту систему ковалентно, в результате комплексообразования, адсорбции и др.

2. О.-в. п., содержащие окислительно-восстановительные и ионообменные группы, — окислительно-восстановительные иониты, или редокс-иониты (иногда их наз. также электроноионообменниками). Эти полимеры м. б. получены теми же способами, что и редокс-полимеры (синтетич. редокс-иониты), а также путем сорбции (редокс-иониты на основе сорбентов) или осаждения (редокс-иониты на основе носителей) окислительно-восстановительной системы в порах ионита. Процессы окисления — восстановления и ионного обмена в редокс-ионитах могут протекать одновременно или независимо друг от друга.

О.-в. п. могут быть растворимыми (в воде, спирте, неорганич. к-тах, органич. растворителях и др.) или нерастворимыми. Линейные или слабосшитые О.-в. п. обычно растворимы, полимеры с большим числом поперечных связей — нерастворимы. Существуют О.-в. п., к-рые при восстановлении переходят в р-р, а при окислении выпадают в осадок.

Основные количественные характеристики. Окислительно-восстановительная емкость характеризует число активных (обратимых) окислительно-восстановительных групп в полимере. Обычно ее определяют окислением или восстановлением О.-в. п. Для определения емкости восстановленных О.-в. п. часто используют соли Fe^{3+} (сульфат, хлорид). Число этих ионов, восстановленных полимером до ионов Fe^{2+} , устанавливают титрованием р-ром перманганата калия и выражают в мг-экв/г сухого полимера или в мг-экв/л р-ра или набухшего полимера. По изменению емкости после нескольких последовательных циклов окисления — восстановления судят о хим. и термостойкости О.-в. п. В редокс-ионитах определяют также ионообменную емкость (см. *Ионообменные смолы*).

Нормальный потенциал E° , характеризующий реакцию (окислительно-восстановительную) способность О.-в. п., определяют по разности между значениями потенциала платинового электрода в р-ре исследуемой окислительно-восстановительной системы и потенциала нормального водородного электрода и выражают в в. Потенциал нерастворимых полимеров нельзя измерить непосредственно, поскольку такие полимеры не могут получать электроны от электрода или отдавать их электроду. В этом случае подбирают растворимую окислительно-восстановительную систему, удовлетворяющую условию $E_c^{\circ} > E_{II}^{\circ}$ (индексы «с» и «II» относятся соответственно к окислителю и полимеру). Потенциал системы, к-рая находится в равновесии с половиной окисленным нерастворимым полимером, принимают равным потенциалу полимера.

Потенциал обратной системы в реакции окисления — восстановления определяют из ур-ния:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (1)$$

где R — газовая постоянная, равная 8,3202 дж/(моль · К) [1,9872 кал/(моль · °С)]; T — абсолютная темп-ра, К; F — число Фарадея, равное $96\,491 \pm 1,1$ к/г-экв; n — число электронов, участвующих в элементарном акте реакции окисления — восстановления; $[Ox]$ и $[Red]$ — мол. концентрация соответственно окисленной и восстановленной форм системы. Если $[Ox] = [Red]$, то $E = E^{\circ}$.

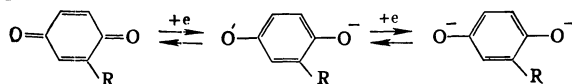
Разность потенциалов О.-в. п. и окислителя определяют из ур-ния:

$$E_c^{\circ} - E_{II}^{\circ} = \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{[Ox]_{II}}{[Red]_{II}} - \ln \frac{[Ox]_c}{[Red]_c} \right) \quad (2)$$

Чем больше разность $E_c^{\circ} - E_{II}^{\circ}$, тем полнее и с большей скоростью протекает процесс окисления — восстановления. В случае слабых окислителей эта разность

мала; реакция идет чрезвычайно медленно и не доходит до конца. С увеличением pH на единицу значение E° полимера уменьшается на 0,059 в, т. е. полимер в кислом р-ре более сильный окислитель и более слабый восстановитель, чем в нейтральном. В сильно щелочных средах значение E° от pH не зависит. В условиях термодинамич. равновесия между двумя окислительно-восстановительными системами, напр. восстановленной формой полимера и окислителем, $E_{II}^{\circ} = E_c^{\circ}$.

Значение нормального потенциала О.-в. п. (табл. 1, 2) определяется природой окислительно-восстановительной системы. Напр., в ряду замещенных хинонов донорные заместители уменьшают, а акцепторные увеличивают потенциал. Это обусловлено тем, что первые уменьшают, а вторые увеличивают сродство хинона к электронам, с приобретением к-рых хинон превращается в ион гидрохинона через промежуточную стадию образования ион-радикала семихинона:



При наличии в молекуле хинона двух или более заместителей важен не только их характер, но и взаимное расположение. Напр., значение E° для гидрохинона-1,2 выше, чем для гидрохинона-1,4. Бензольное кольцо, конденсированное с циклом *n*-бензохинона (нафтохинон), уменьшает энергию системы и ослабляет сопряжение в хиноновом цикле вследствие включения одной двойной связи в ароматич. сопряжение. В еще большей степени этот эффект проявляется в молекуле антрахинона. Поэтому в ряду *n*-бензохинон, нафтохинон-1,4, антрахинон-9,10 наименьший нормальный потенциал имеет антрахинон. Дифенохинон, у к-рого сопряженная хиноидная система включает оба кольца, характеризуется высоким значением E° и является намного более сильным окислителем, чем *n*-бензохинон. Высокие значения нормального потенциала характерны также для *o*-хинонов. Аналогичное влияние заместителей наблюдается и в др. органич. окислительно-восстановительных системах, напр. на основе красителей.

Кинетика окислительно-восстановительных реакций. В отличие от реакций в мономерных окислительно-восстановительных системах, скорость реакций в О.-в. п. лимитируется диффузией реагирующих веществ в глубину фазы полимера. С наибольшей скоростью окислительно-восстановительные процессы протекают в р-рах. В нерастворимых О.-в. п. они замедляются с увеличением степени сшивки матрицы. Напр., при окислении трехвалентным железом слабо- и сильно-сшитых сульфогидрохиноновых О.-в. п. время установления равновесия составляет соответственно около 2 и 7 ч.

Высокие кинетич. свойства слабосшитого полимера обусловлены сильным набуханием гелевидной структуры, приводящим к ускорению диффузионных процессов. Скорость окислительно-восстановительных реакций можно повысить путем создания слабонабухающих полимеров макропористой структуры, обеспечивающих довольно легкий доступ реагирующих групп к функциональным группам О.-в. п.

Кинетич. свойства О.-в. п. на ионитовых носителях зависят гл. обр. от размера и конфигурации пор, содержащих окислительно-восстановительную систему, а также от общей пористости и проницаемости гелевидных областей полимерной матрицы. Скорости реакций в редокс-ионитах макропористой структуры выше, чем в таких же ионитах гелевидной структуры. Независимо от структуры ионита кинетич. свойства О.-в. п. на его основе ухудшаются с увеличением степени сшивки матрицы. Эти свойства О.-в. п. зависят также от их

термостойкости: чем выше термостойкость, тем больше скорость окислительно-восстановительных реакций.

Процессы окисления — восстановления можно катализировать добавлением в р-р мономерных хинонов, ионов хлора и железа. Обычно о скорости реакций судят по изменению потенциала О.-в. п. во времени.

Получение и свойства редокс-полимеров. Поликонденсацией синтезируют О.-в. п., в к-рых ковалентно связанные органич. окислительно-восстановительные системы (хиноны, красители, ферроцен) находятся в основной цепи макромолекулы. Этим методом получают, напр., гидрохинон-формальдегидные полимеры. Полимеризацией или методом полимераналогичных превращений синтезируют гл. обр. полимеры, содержащие окислительно-восстановительные системы в боковых цепях. При полимеризации мономеров, обладающих окислительно-восстановительными свойствами, особенно винилгидрохинонов, может проявляться их ингибирующее действие на этот процесс, приводящее, как правило, к образованию химически нестойких, растворимых низкомолекулярных продуктов (димеров и тримеров). С целью получения высокомолекулярных соединений гидроксильные группы винилгидрохинонов блокируют бензоатными, ацетатными, этоксильными и др. группами.

О.-в. п., содержащие систему бензохинон/гидрохинон, обладают недостаточной химстойкостью; более химстойкие О.-в. п. получают при использовании хинонов, в к-рых реакционноспособные атомы водорода замещены метильными группами. Для повышения способности О.-в. п. к набуханию, а следовательно, для увеличения скорости реакции окисления — восстановления синтезированные продукты сульфатируют. При этом они приобретают дополнительно свойства сильнокислотных катионитов (см. *Катионообменные смолы*).

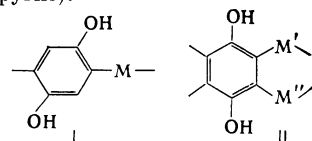
Введением при синтезе О.-в. п. специальных добавок (инертных растворителей, или разбавителей), хорошо

совмещающихся с исходными мономерами, можно получать О.-в. п. макропористой структуры. В качестве разбавителей применяют изоамиловый спирт, олеиновую к-ту, метилэтилкетон, натриевую соль *o*-бензамидосульфокислоты, $ZnCl_2$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $MnCl_2$ и др. Степень макропористости О.-в. п. можно регулировать подбором соотношений мономера и разбавителя. Макропористые О.-в.п. характеризуются повышенной химстойкостью и высокими кинетич. свойствами в процессах окисления — восстановления.

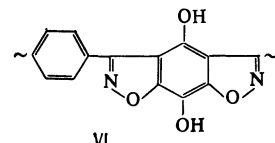
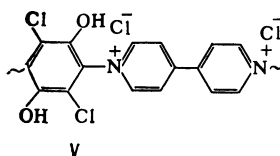
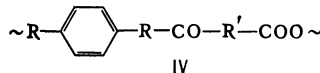
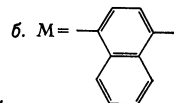
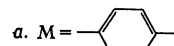
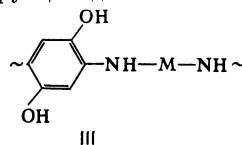
Ниже описаны способы получения и свойства наиболее характерных представителей редокс-полимеров (см. табл. 1).

Система хинон / гидрохинон. Синтез большого числа полимеров, содержащих эту окислительно-восстановительную систему, обусловлен легкостью ее введения в макромолекулу и способностью системы необратимо восстанавливаться в соответствующие гидрохинонные формы. Кроме того, окислительно-восстановительные свойства мономерных хинонов хорошо изучены, а стандартные окислит. потенциалы системы можно варьировать в широких пределах путем введения соответствующих заместителей.

Макромолекулы наиболее важных О.-в. п. этого типа, получаемых поликонденсацией, содержат звенья I, II (M, M', M'' = —O—, —S—, —NH—, —CH₂—, —CH=CH— и другие):



Эти полимеры — порошки темно-коричневого или черного цвета. При восстановлении они переходят в растворимую гидрохинонную форму, что позволяет отделять их от образующихся при синтезе шитых продуктов. Полимеры устойчивы к термич. и термоокислительной деструкции до 300 °С.



Конденсацией *n*-бензохинона или его производных с жирными, жирноароматич. и ароматич. диаминами или с солями соответствующих бис-диазотированных ароматич. диаминов получены полиариленаминохиноны

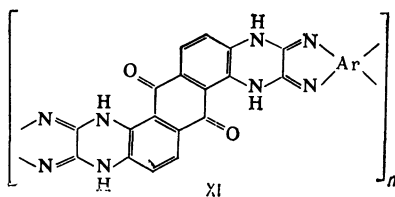
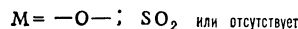
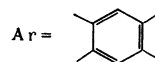
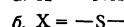
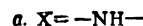
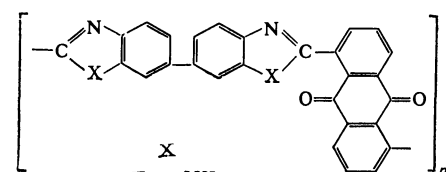
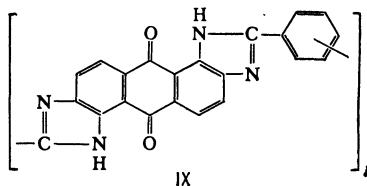
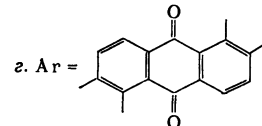
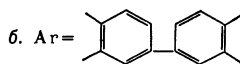
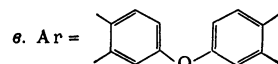
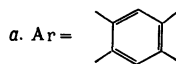
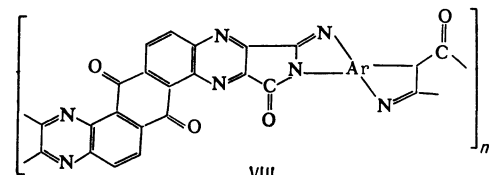
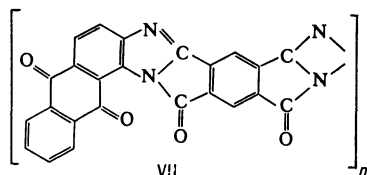


Таблица 1. Свойства нек-рых редокс-полимеров

Полимер*	Нормальный потенциал E° , в	Окислительно-восстановительная способность, Me-эВ/э
Система хинон/гидрохинон		
Полигидрохинононксид	0,585—0,594	8,3—10,6
Полигидрохинонамин	0,552	11,7
Полигидрохинонметилен	0,628—0,730	14—16
Поли-2,5-диоксисилилен	~0,730	14,75
Полидифениленгидрохинон	—	0,95
Полигидрохинондиоксин	0,525—0,544	9,4—10,0
Полигидрохинонтюксин	0,520	9,9
Полигидрохинонтiazин	0,473	9,9—10,0
Полифениламиногидрохинон	0,615	13,17
Полинафтоленаминогидрохинон	0,570	11,60
Полигидрохинонфендитiazин	0,539	9,8—12,4
Продукты поликонденсации формальдегида		
гидрохинон-фенол-формальдегид (1:1:2)	0,695—0,710	6,5—7,0
гидрохинон-резорцин-формальдегид (1:1:2)	~0,700	7,19
пирокатехин-фенол-формальдегид (1:0,5:1,5)	0,727	9,0—9,5
пирогаллол-фенол-формальдегид (1:1:3)	0,680—0,745	5,5—7,7
юглон-фенол-формальдегид (1:1:3)	0,528	4,5
хривазин-фенол-формальдегид (1:1:4)	—	2,5
Поли-4-винил-2',5'-диоксидифенилсульфон ^a	0,753	7,24
Поливинил(2,5-диоксифенил)сульфон ^a	—	4,08
Поли-4-винил-2',5'-диоксидифенил (производное полистирола) ^b	—	8,77
Поли-3,4-диоксистерол (производное поли- <i>n</i> -аминстирола) ^b	0,890	7,0—9,5
Система на основе красителей		
Поли-2-винилфентиазин ^a	0,420—0,430	—
Полииндиго	0,098	6,82
Политиоиндиго	0,166	5,85
Поли-6-виниллизатин (производное полистирола) ^b	0,372	4,2
Поли-6-винилиндирубин (производное полистирола) ^b	0,400	4,5
Поли(6-винилиндол-3)-(тио-нафтен-2)индиго (производное полистирола) ^b	—	4,2
Поли-4-винил-4',4''-бис-(диметиламино)трифенилкарбинол ^a	~0,210	1,25
Система сульфгидрил/дисульфид		
Поли- <i>n</i> -тиолстирол ^a	—	6,6
То же (производное полистирола) ^b	—	4,46
Поли(<i>n</i> -тиометил)стирол(производное полистирола) ^b	—	3,6—7,0
Поливинилтиол ^a	0,37—0,41	—
То же (производное поливинилового спирта) ^b	—	4,5—5,0
Система на основе ферроцена		
Производное поли- <i>n</i> -аминстирола ^b	0,415	5,4

* Полимеризационные полимеры обозначены индексом «а», полученные методом полимераналогичных превращений — индексом «б».

(напр., IIIa и IIIб) — темные порошки, полностью растворимые лишь в конц. H₂SO₄. Восстановленная водорастворимая форма полимеров окисляется кислородом воздуха и выпадает при этом в осадок. Введение в макромолекулу сульф- или карбоксильных групп придает полимерам растворимость в диметилформамиде и в водных р-рах щелочей.

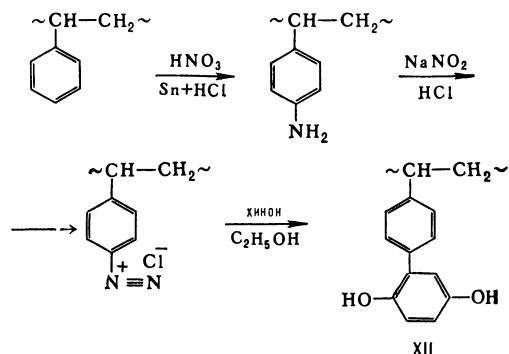
Поликонденсацией *n*-бензохинон-2,5-диолов и бис-ацилхлоридов (напр., оксалил-, сукцин-, себаоил-, изофталойл- и терефталойлхлоридов) получают растворимые в органич. растворителях полиэфиры IV. Вос-

становленные полимеры, напр. гидросульфитом натрия или водородом на палладиевом катализаторе, растворяются значительно лучше, чем окисленные. Взаимодействием γ,γ' -дициридила с хлоранилом или терефталонитрилоксида с *n*-бензохиноном получают соответственные полимеры V и VI.

К поликонденсационным О.-в. п., содержащим антрахиноновые циклы и обладающим высокой термич. стабильностью, относятся полипирроны VII и VIII, полибензимидазолы IX, Xa, полибензотиазолы Xб и полихиноксалины XI. Полимеры VII м. б. получены из 1,2,5,6-тетраминоантрахинона и пиромеллитового диангидрида, VIII — из 1,2,5,6-бис-(α,β -дикарбоксилпиразино)антрахинона и тетраминобензола или 3,3'-диаминобензидина, IX — из 1,2,5,6-тетраминоантрахинона и изо- или терефталового альдегида (или хлорангидрида), Xa и Xб — из дифенил-1,5-антрахинондикарбоксилата и соответственно 3,3'-диамино- или 3,3'-димеркаптобензидина, XI — из 1,2,5,6-тетраминоантрахинона и 2,3,7,8-тетрахлор-1,4,6,9-тетрааантрацена.

Хим- и термостойкие набухающие в воде продукты получают сульфалкилированием полимеров или сополимеров винилзамещенных хинонов с анелированными пиразольными циклами (полипиразолохиноны).

Синтез О.-в. п., содержащих систему хинон/гидрохинон, методом полимераналогичных превращений обычно ведут по схеме:



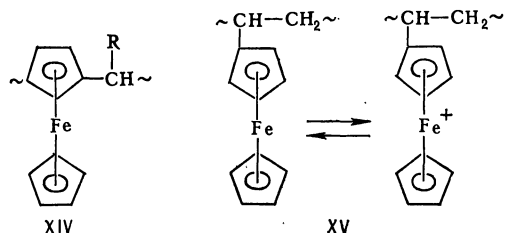
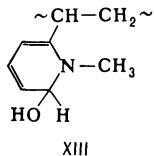
В качестве «инертных» полимеров используют поливиниловый спирт, поливинилацетат, поли(α -гидроксиметил)акриламид, полистирол, сополимер стирола с малеиновым ангидридом и хлорметилированный сополимер стирола с дивинилбензолом, к-рые обрабатывают *n*-бензохиноном и его производными, 1- или 2-аминоантрахиноном и 2-формил- или метоксиантрахиноном.

Системы на основе красителей О.-в. п., содержащие эти системы, представляют особый интерес, т. к. переход полимеров из окисленной (нерастворимой) в восстановленную (растворимую) форму сопровождается резким изменением окраски, что позволяет визуально наблюдать за процессом окисления — восстановления. Путем различных химич. превращений из линейного или сшитого полистирола (монокристаллической и пористой структуры) получены поли-6-винилилизатин, поли-6-винилиндирубин, поли(6-винилиндол-3)-(тио-нафтен-2)индиго — блестящие тонкодисперсные порошки красного или красно-фиолетового цвета. Синтезированы О.-в. п., содержащие в качестве обратной системы красители ди- и трифенилового ряда. К ним относятся, напр., продукты взаимодействия поли-*n*-аминстирола с фуксином, метилвиолетом или кристалвиолетом, сополимер стирола с малеиновым ангидридом, обработанный 4-амино-4',4''-бис-диметиламинотрифенилметаном.

Система сульфгидрил/дисульфид Полимеры, макромолекулы к-рых содержат сульфгид-

рильные (тиольные) группы, синтезируются поликонденсацией тиофена, окситиофена или аминотиофена, полимеризацией *n*-винилфенилтиоацетата и др. Химстойкий полимер получен обработкой хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом тиомочевинной и спиртовым р-ром щелочи. Большое число таких полимеров синтезировано на основе поливинилового спирта.

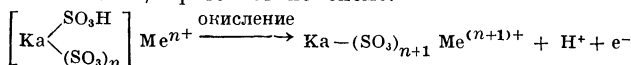
Системы на основе пиридина. Примером таких О.-в. п. может служить полимер XIII, к-рый получают двукратной последовательной обработкой гомополимера 2-винилпиридина или его сополимера с дивинилбензолом сначала спиртовым р-ром CH_3I , а затем спиртовым р-ром щелочи до полного удаления ионов I^- . О.-в. п., содержащие дигидропиридиновые циклы в боковой цепи макромолекулы, получают кипячением хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола с безводным пиридином или никотиномидом



с последующим восстановлением водным р-ром дитионита и карбоната натрия до дигидропроизводных. Эти О.-в. п. восстанавливают *n*-бензохинон, тионин, метиленовый голубой и малахитовый зеленый.

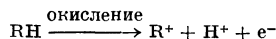
Система на основе ферроцена. Поликонденсацией ферроцена с различными алифатич. и ароматич. альдегидами синтезируются растворимые полимеры XIV с мол. массой до 5000. Полимеризацией винилферроцена, а также сополимеризацией его со стиролом, метилметакрилатом, хлорпропеном или винилизобутиловым эфиром (напр., в присутствии катализаторов Фриделя — Крафта) получены О.-в. п. XV, нерастворимые в обычных полярных растворителях, с максимальной мол. массой 3500.

Получение и свойства редокс-ионитов. Перенос электронов редокс-ионитами, окислительно-восстановительная система к-рых находится в состоянии низшей валентности, протекает по схеме:



где Ка — матрица катионита, Ме — металл.

В случае поглощения кислорода в реакции участвует, по-видимому, гидроокись металла, к-рая образуется при гидролизе катионита. При сорбции ионитом органич. окислительно-восстановительных групп процесс идет по схеме:



где RH — органич. восстановитель, поглощенный катионитом.

Синтетические редокс-иониты. Типичный пример получения этих О.-в. п. (см. табл. 2) — поликонденсация гидрохинона с фенолсульфокислотой и формальдегидом (мол. соотношение 1 : 1 : 2). Наиболее химстойкий и реакционноспособный редокс-ионит получают из 4-пирогаллолкарбоновой к-ты, а также из винилгидрохинонов. В последнем случае полимер выдерживают в дихлорэтане, обрабатывают хлорсульфоновой или конц. серной к-той, а затем подвергают гидролизу и обработке р-ром KCl. Полученный

Таблица 2. Свойства нек-рых синтетических редокс-ионитов

Полимер*	Нормальный потенциал E° , в	Окислительно-восстановительная емкость, мг-экв/г	
		Окислительно-восстановительная емкость, мг-экв/г	Ионообменная емкость, мг-экв/г
Поли-ди(сульфобензил)-гидрохинон	0,751	2,8	3,5
Поликонденсационный полимер γ' -дипиридила с хлоранидом	—	2,1	3,0
Поликонденсационный полимер гидрохинона с фенолсульфокислотой и формальдегидом (1 : 1 : 2)	~0,700	8,9	0,9
Сополимер винилгидрохинона со стиролом (сульфированный) ^a	0,50–0,52 (рН = 0,8)	1,88–2,14	3,41–3,56
Полигидрохиносulfфон (сульфированный) ^a	—	3,58	2,85
Сополимер 2-винилантрахинона со стиролом (сульфированный) ^a	~0,175	4,75	2,02
Полипиразолохинон ^a	~0,130	5,0	2,65–3,36
Поли(<i>n</i> -хлорметил)стирол, обработанный тионином (сульфированный) ^b	—	4,0–4,2 (50 °C)	—
Поли-6-винилиндирубин (сульфированный) ^b	0,375	4,0–4,1	—
Поли-2-винил-N-метилпиридон ^b	—	—	—
монокристаллический	—	5,13	5,07
пористый	—	3,15	5,05

* См. примечание к табл. 1.

Таблица 3. Свойства нек-рых медных редокс-ионитов на основе ионитовых носителей

Марка носителя	Ионогенные группы	Содержание меди*		Ионообменная емкость, мг-экв/л
		г/л	мг-экв/л	
Редокс-иониты на основе полимеризационных катионитов				
Гелевидные				
KY-2-2 (слабосшитый)	—SO ₃ H	86	2690	990
KY-2-8	—SO ₃ H	141	4420	1290
KY-2-20 (сильно-сшитый)	—SO ₃ H	229	7160	1870
Макропористые**				
KY-23 (8/60)	—SO ₃ H	90	2810	1900
KY-23 (30/60)	—SO ₃ H	164	5130	1360
KY-23 (15/40)	—SO ₃ H	203	6370	1740
KB-41 (20/50)	—COOH	210	6570	2120
KF-11 (30/60)	—PO ₃ H ₂	294	9200	1200
Редокс-иониты на основе поликонденсационных ионитов				
Катиониты				
KY-1	—SO ₃ H; —OH	240	7500	650
KY-6	—SO ₃ H	221	6920	460
KY-36	—SO ₃ H	175	5480	610
Анионит АН-31	≡N; =NH	161	5030	1000

* Образцы получены в результате 10-кратного осаждения меди. ** Первая цифра в скобках — содержание дивинилбензола, вторая — содержание инертного растворителя, введенного при синтезе макропористой модификации: например, катионит KY-23 (8/60) содержит 8% дивинилбензола и 60% растворителя.

таким способом полимер приобретает свойства катионита. Окислительно-восстановительными свойствами обладают, напр., поликонденсационные катиониты, к-рые синтезируют из формальдегида и фенолсульфокислоты (KY-1) или нафталинсульфокислоты (KY-5), а также аниониты, получаемые поликонденсацией полиэтиленполиаминов, фенола и формальдегида (АН-2Ф), триметилолмеламина и формальдегида (АН-1), мочевины, меламина, гуанидина и формальдегида.

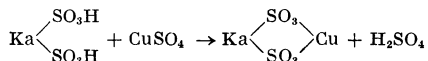
Редокс-иониты на основе ионитовых сорбентов. Для введения окислительно-восстановительной системы ионообменный полимер обрабатывают р-рами органич. соединений с окислительно-восстановительными свойствами или р-рами солей металлов переменной валентности. Большой ассортимент таких редокс-ионитов создан на основе промышленных марок ионитов. Они получены, напр., сорбцией ионов Sn^{2+} , Cr^{3+} , Ti^{3+} , метилвиолета, фуксина на катионитах, гидрохинона, дигидрохлоранила на анионитах или ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} и др. на сильноосновных анионитах. Известен также способ получения редокс-ионита насыщением анионита, содержащего сильно- и слабоосновные ионогенные группы (в соотношении 1:1) аммиачным р-ром гидросульфата натрия.

Существенный недостаток редокс-ионитов на основе сорбентов (этот недостаток в большей или меньшей степени присущ всем О.-в. п.) — постоянный, обусловленный гидролизом переход окислительно-восстановительных ионов в р-р. Редокс-иониты с улучшенными свойствами получают на основе сильноокислотных катионитов типа КУ-2, КУ-23 и сильноосновных анионитов типа АВ-17 и АВ-170.

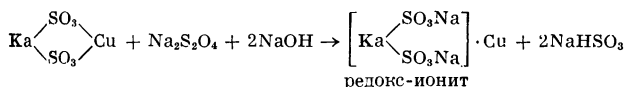
Изменяя условия обработки ионитов р-рами окислительно-восстановительных соединений, можно регулировать реакционную способность редокс-ионита. Так, при полном насыщении ионогенных групп окислительно-восстановительными ионами получают полимеры, обладающие только окислительно-восстановительными свойствами, при неполном насыщении — как окислительно-восстановительными, так и ионообменными свойствами. Сорбцией окислительно-восстановительных ионов на хим- и термостойких комплексообразующих ионитах могут быть созданы О.-в. п., к-рые можно использовать для одновременного проведения процессов гетерогенного окисления — восстановления, комплексообразования и ионного обмена.

Системы на основе ионитовых носителей. Получение этих редокс-ионитов (табл. 3) состоит из след. стадий:

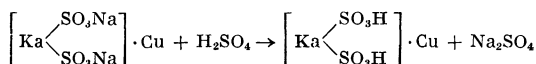
1. Обработка катионита р-ром соли металла — восстановителя с целью перевода катионита в солевую форму:



2. Вытеснение поглощенного иона реагентом, восстанавливающим ион в момент вытеснения:



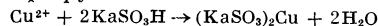
3. Перевод носителя в Н-форму:



При многократном повторении двух первых стадий обработки получают редокс-иониты с большой восстановительной емкостью. О.-в. п. на ионитовых носителях м. б. получены на ионитах различных классов и типов, независимо от химич. состава матрицы, природы и заряда ионогенных групп. Их окислительно-восстановительная и ионообменная емкость, а также кинетич. и др. свойства определяются особенностями структуры носителя. Так, термостойкие, высокыемкие и обладающие хорошими кинетич. свойствами редокс-иониты получают, напр., на основе макропористого катионита КУ-23. При осаждении на этом катионите до 200—250 г/л меди скорость ионного обмена почти не изменяется.

При введении окислительно-восстановительной системы, напр. металлич. меди, ускоряется термогидро-

лиз (десульфирование) О.-в. п. на основе любых катионитовых носителей. Однако по мере окисления металла происходит миграция образующихся ионов Cu^{2+} и Cu^+ к сульфогруппам катионита:

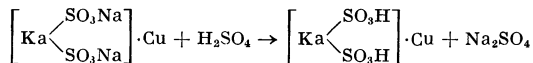
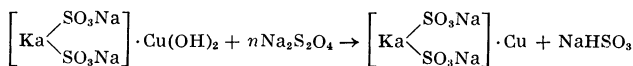


что сопровождается резким замедлением десульфирования.

Регенерация. Способ регенерации О.-в. п. зависит от их назначения. Полимер, служащий восстановителем, регенерируют восстановителем, используемый в качестве окислителя, — окислителем. Регенерация протекает тем быстрее, чем больше разность между нормальными потенциалами О.-в. п. и регенерирующего агента, напр. окисленного полимера и восстановителя.

О.-в. п., особенно используемые в пром-сти, должны иметь потенциал, к-рый позволяет восстанавливать их с максимальной скоростью при использовании дешевого восстановителя. Чаще всего для этой цели применяют воднощелочной р-р $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, р-ры TiCl_3 в H_2SO_4 , KI в HCl или в H_2SO_4 , р-р $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, тиогликолевую к-ту. Такие доступные восстановители, как Na_2SO_3 , NaHSO_3 , H_2SO_3 и др. для регенерации О.-в. п. непригодны из-за относительно высоких значений их потенциала. Регенерация редокс-полимеров не вызывает обычно особых затруднений.

При регенерации редокс-ионитов, особенно содержащих в качестве окислительно-восстановительной системы ионы металлов или их окислов, должны быть правильно подобраны как восстановитель, так и реагент для регенерации ионообменных групп. Оптимальные условия процесса устанавливают обычно опытным путем. Напр., при регенерации медного редокс-ионита на основе катионита КУ-2 сначала восстанавливают окислительно-восстановительные группы, а затем регенерируют ионообменные:



Процесс проводят в хроматографич. колонке с целью удаления р-ров продуктов, образующихся в ходе этих реакций.

В нек-рых случаях, напр. при регенерации редокс-ионитов на основе катионитов — носителей, содержащих систему $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, полимер обрабатывают смесью $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ со щелочью, что позволяет регенерировать одновременно обе функциональные системы О.-в. п. После регенерации редокс-ионит тщательно отмывают в хроматографич. колонке от образующихся продуктов обескислороженной водой. Подбор и соблюдение оптимальных условий регенерации особенно необходимы при регенерации редокс-ионитов на основе сорбентов во избежание вытеснения в р-р окислительно-восстановительных ионов.

Применение. Наиболее широкое применение среди О.-в. п. нашли редокс-иониты на основе носителей, содержащие в качестве окислительно-восстановительной системы ионы металлов переменной валентности. Так, хим- и термостойкие редокс-иониты на основе макропористых катионитов, содержащие систему Cu/Cu^{2+} и обладающие высокой способностью к поглощению кислорода, используют в атомной энергетике и в теплоэнергетике при обескислороживании воды, предназначенной для котлов высоких и сверхвысоких параметров, а также при обескислороживании технологич. воды в производстве полистирола, поливинилхлорида и др. Перспективно применение этих редокс-ионитов для глубокой очистки азота от микропримесей кислорода, углеводов — от примесей сероводорода

и др. соединений перед их подачей на каталитич. синтез. Возможно также применение редокс-ионитов в производстве винилацетата для очистки уксусной к-ты от активного кислорода и др. химич. продуктов.

Синтетич. О.-в. п. применяют ограниченно из-за их невысоких кинетич. характеристик и низких химстойкости и механ. прочности. О.-в. п. с низким E° (напр., поливинилантрахион, поливинилиндирубин) используют для получения перекиси водорода. В этом случае восстановленный полимер окисляют воздухом или кислородом; образующуюся H_2O_2 извлекают водой (выход 85% от теоретич.). Для удаления перекисей из р-ров органич. соединений исходный р-р пропускают через слой сильноокислотного катионита, содержащего систему Fe^{3+}/Fe^{2+} , или через слой редокс-полимера, содержащего краситель, напр. метиленовый голубой.

Редокс-полимеры используют для селективного восстановления различных катионов (Ag^+ , Au^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Pt^{4+} , V^{5+} и др.) и последующего разделения восстановленных металлов. Напр., при многократном пропускании р-ра, содержащего ионы Ag^+ , через слой гидрохинон-формальдегидного полимера образуется металлч. серебро, к-рое в результате электрохимич. десорбции переходит в р-р и выделяется на катоде в виде порошка чистого металла.

О.-в. п. можно применять для избирательного восстановления или окисления альдегидов соответственно до спиртов или кислот; для удаления перекисных или др. легко восстанавливающихся веществ из смазочных масел, для дегалогенирования водных р-ров, напр. дехлорирования питьевой воды. Фильтровальную бумагу, пропитанную бесцветным полимером с различными красящими окислительно-восстановительными компонентами, используют в качестве индикаторной.

О.-в. п. применяют как модельные системы для изучения ферментов и различных биохимич. окислительно-восстановительных процессов; в медицине — для защиты от действия радиации, в качестве ингибиторов роста вирусов и как противозачаточные препараты и кровезаменители, обладающие антиокислительными свойствами. Опытами на мышах установлено антилейкемическое действие полисульфофениленхинонов.

Гидрохинон-формальдегидные полимеры в окисленной форме — катализаторы полимеризации винильных мономеров, а в восстановленной — ингибиторы этого процесса, проявляющие антиокислительные свойства. Полисульфофениленхиноны обладают каталитич. активностью в процессах разложения гидразина и перекиси водорода; полигидрохинонметилены — ингибиторы окисления нек-рых органич. соединений, напр. изопропилового эфира. Полисульфофениленхиноны используют также в качестве катализаторов полиэтерификации в синтезе олигоэфиракрилатов.

О.-в. п. применяют как высокотемпературные стабилизаторы термич. и термоокислительной деструкции нек-рых промышленных полимеров. Так, хинонсодержащие полимеры (полиариленихиноны, полихинондиоксины, полихинонтиазины, полихинонамины, полихинонтиоксины, полиариленаминохиноны и др.) — эффективные стабилизаторы деструкции полиарилатов, поликарбонатов, поливинилхлорида и др. полимеров при темп-рах до 350—400 °С. Напр., примесь NaCl (до 1,5—2%) в разрушенных поликарбонатах значительно ускоряет деструкцию полимера при высоких темп-рах, что объясняется, по-видимому, взаимодействием NaCl с концевыми фенольными гидроксильными макромолекулами. Выделяющийся при этом HCl катализирует гидролиз эфирных связей в поликарбонате. В присутствии полихинонов в окисленной форме (~ 2% от массы поликарбоната) HCl образует с атомами O, S, N О.-в. п. соответственно ионы оксония, сульфония и аммония. Особенно высокие ингибирующие свойства имеют полихиноны лестничной структуры.

Электроды, приготовленные нанесением на пластинку пленки гидрохинон-формальдегидного полимера, предварительно окисленного на 50%, можно применять для измерения рН. Возможно использование О.-в. п. в качестве диэлектриков в конденсаторах и для гальванич. элементов.

Лит.: Кассиди Г. Дж., Кун К. А., Окислительно-восстановительные полимеры (редокс-полимеры), пер. с англ., Л., 1967; Кожевников А. В., Электроноинообменники, Л., 1972; Гельдериш Ф., Иониты, пер. с нем., Л., 1962, с. 468; Салдадзе К. М., Химически активные полимеры и их применение, Л., 1969; Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С., Ионообменные высокомолекулярные соединения, М., 1960; Ергожин Е. Е., Шостаков Ф. Т., Усп. хим., 34, в. 12, 2220 (1965); Салдадзе К. М., Лукьянова Н. Л., в сб.: Успехи хроматографии, М., 1972; Манеске G., Redoxharze, в кн.: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd 1, Tl. 1, Stuttgart, 1958, S. 601; Stackelberg M., Elektrochemische Potentiale organischer Stoffe, там же, Bd 3, Tl. 2, Stuttgart, 1955, S. 253. К. М. Салдадзе, А. А. Гуров, Г. К. Салдадзе.

ОКИСНОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

полимеризации (metal oxide catalysts, Metalloxidkatalysatoren, catalyseurs des oxydes métalliques).

Полимеризация этилена и др. олефинов, а также диенов до высокомолекулярного полимера в присутствии катализаторов, представляющих собой переходные металлы или их окислы на носителях, была открыта в начале 50-х годов XX в. Из катализаторов этого класса наиболее изучены окиснохромовый, окисномolibденовый и никелевый.

Окиснохромовый катализатор (иначе — катализатор фирмы «Филлипс петролеум») — самый активный среди О. к. В его присутствии этилен с высокой скоростью полимеризуется до высокомолекулярного полиэтилена. Полимеризация пропилена протекает со скоростью примерно на 2 порядка ниже, чем полимеризация этилена; основным продуктом (свыше 70%) является атактич. полимер. При полимеризации на этом катализаторе бутадиена и изопрена получают полимеры с 1,4-*транс*-структурой. О производстве полиэтилена на окиснохромовом катализаторе см. *Этилена полимеры*.

Существует большое число методов приготовления окиснохромового катализатора, однако во всех случаях в состав его входят соединения шестивалентного хрома. Наиболее активные катализаторы получают при применении в качестве носителей силикагеля или алюмосиликатов с низким (до 10%) содержанием Al_2O_3 . В качестве носителей предложены также окислы Al, Th, Zr, Ti, Ge, но катализаторы на этих носителях малоактивны и не находят промышленного применения. Носитель для приготовления активных О. к. полимеризации должен обладать невысокой прочностью, чтобы катализатор легко дробился в процессе полимеризации. Дробление приводит к увеличению работающей поверхности катализатора. Для того чтобы получить катализатор невысокой прочности, целесообразно использовать носители с большим объемом пор: силикагели и алюмосиликаты с объемом пор не менее $1 \text{ см}^3/\text{г}$ и с уд. поверхностью $\geq 300 \text{ м}^2/\text{г}$. Оптимальный состав, тип носителя и способ приготовления окиснохромового катализатора полимеризации этилена связаны с условиями его применения. Однако во всех случаях можно выделить основные стадии приготовления катализатора:

1. Нанесение соединений хрома. Способ нанесения зависит от типа используемого носителя: для относительно прочных носителей применима пропитка водными р-рами хромовой к-ты; для широкопористых носителей с целью сохранения пористой структуры рекомендуется пропитка р-рами CrO_3 в органич. растворителях или нагревание носителя с растертым хромовым ангидридом.
2. Сушка катализатора (если нанесение хрома проводилось из водных или органич. р-ров).
3. Активация катализатора, в процессе к-рой происходит удаление с поверхности катализатора кислорода

и воды, являющихся каталитич. ядами. В ходе активации также образуются поверхностные соединения (активный компонент катализатора), при последующем взаимодействии к-рых с реакционной средой возникают центры роста. Первый этап активации может включать прокалывание катализатора в токе сухого воздуха при 400—700 °С с последующей продувкой азотом или нагреванием в вакууме. Для повышения активности катализатора, особенно при его использовании в суспензионной полимеризации (при ≤ 90 °С), м. б. проведен второй этап активации — восстановление катализатора. Наиболее активные катализаторы получают при использовании в качестве восстановителя осушенной окиси углерода. Восстановление проводится при 300—500 °С с последующим удалением СО откачкой или продувкой.

Используемые в пром-сти катализаторы могут содержать 0,5—3% хрома. С уменьшением концентрации хрома активность, отнесенная к 1 г хрома, повышается.

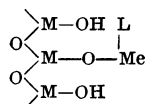
Как и в общем случае полимеризации на гетерогенных катализаторах, активность окиснохромового катализатора A пропорциональна поверхностной концентрации центров роста N , работающей поверхности катализатора S и активности одного активного центра (или константе скорости роста k_p): $A \sim k_p NS$. В случае изменения активных окиснохромовых катализаторов скорость полимеризации этилена, как правило, изменяется в ходе процесса, проходя через максимум, что связывается с изменением числа центров роста — образованием их в начальный период из активного компонента катализатора и последующей дезактивацией примесями. Максимальная скорость полимеризации пропорциональна концентрации мономера. Энергия активации реакции роста ~ 17 кДж/моль (~ 4 ккал/моль). При изменении носителя k_p возрастает в ряду



При полимеризации диенов на окиснохромовом катализаторе образуются *живущие полимеры*.

Окиснохромовый катализатор относится к однокомпонентным катализаторам полимеризации олефинов, в к-рых образование центров роста не требует обработки соединения металла переменной валентности металлоорганич. соединением. Существует точка зрения, согласно к-рой активный компонент окиснохромового катализатора — поверхностные соединения хрома в степени окисления 6 (предположительно поверхностные хроматы). Образование центров роста связано с восстановлением до соединений, в к-рых степень окисления ионов хрома не превышает 3. При алкилировании мономером координационно ненасыщенных ионов хрома в низкой степени окисления происходит образование активной связи металл — углерод.

Согласно другой точке зрения, основанной на сопоставлении активности катализаторов с их спектрами ЭПР, особую роль в полимеризации играют пятивалентные ионы хрома. Предложен также след. состав центров роста окисных катализаторов:



где M — катион носителя, Me — металл переменной валентности, L — лиганд, к-рый может входить в состав центра роста при восстановительной активации.

Оксиномолибденовый катализатор получается нанесением окиси молибдена на Al_2O_3 с последующим восстановлением водородом при ~ 500 °С. Рекомендуется использовать этот катализатор в сочетании с металлоорганич. соединениями или гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов. Оксимолибденовый катализатор применяется для

получения полиэтилена высокой плотности полимеризацией этилена в интервале темп-р 70—300 °С при давлениях 1—7 Мн/м² (10—70 кгс/см²).

Никелевый катализатор представляет собой никель, нанесенный на активированный уголь; используется для полимеризации этилена при 70—150 °С и давлении ≤ 5 Мн/м² (≤ 50 кгс/см²).

Лит.: Clark A., Catalysis Rev., 3, 145 (1969); Ермаков Ю. И., Окиснохромовые катализаторы глубокой полимеризации, Новосибирск, 1969; Долгополов В. А. Высокомолекуляр. соед., 9А, № 7, 1602 (1967); Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Усп. хим., 41, 377 (1972). Ю. И. Ермаков.

ОКСИСТИРОЛОВ ПОЛИМЕРЫ (polyoxystyrene, Polyoxystyrol, polyoxystyrène).

Оксистиро́лы, винил фено́лы (O.) 2- и 4=O.— бесцветные кристаллич. вещества, легко полимеризующиеся и легко окисляющиеся на воздухе с изменением окраски; 3-O.— бесцветная, легко полимеризующаяся, вязкая жидкость. Их свойства приведены в табл. 1.

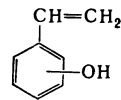


Таблица 1. Некоторые свойства оксистиролов (1 мм рт. ст. = 133,322 н/м²)

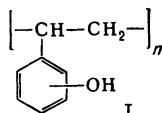
Показатели	2-Оксистирол	3-Оксистирол	4-Оксистирол
Темп-ра кипения, °С (при 1 мм рт. ст.)	100	75,5—77*	—
Темп-ра плавления, °С	29,0—29,5	—	71,5—72
Плотность, г/см ³	1,029 (переохл.)	1,035	—
Показатель преломления n_D^{20}	1,5808	1,5812	—

* При 2 мм рт. ст.

2-O. получают декарбокислированием 2-оксикоричной к-ты при 260 °С (15 мм рт. ст.) или пиролизом 2,4-диметил-1,3-бенздиоксана. 3-O. синтезируют каталитич. (Сг/Al) дегидрированием 3-этилфенола при 500—600 °С, дегидратацией 3-оксифенилметилкарбинола или декарбокислированием 3-бензоилкоричной кислоты с последующим омылением 3-бензоилоксистирола. 4-O. получают дегидратацией 4-ацетоксифенилметилкарбинола до 4-ацетоксистирола, к-рый подвергают омылению.

Полюксистиро́лы — полимеры общей формулы I.

П.— твердые продукты белого цвета; мол. масса ~ 10 000—70 000; быстро темнеют на воздухе в результате окисления; растворимы в метилолом и этиловом спиртах, ацетоне, метилэтилкетоне, тетрагидрофуране, диоксане, диэтиленгликоле, в водной щелочи; нерастворимы в воде, бензоле, $CHCl_3$, CCl_4 .



П. вступают во все реакции, характерные для соединений, содержащих фенольный гидроксил, напр. окрашиваются при действии солей железа, образуют феноляты при реакции с водной щелочью, метилируются, ацетируются. О. сополимеризуются с метилакрилатом, стиролом, метилметакрилатом (табл. 2).

П. получают радикальной полимеризацией О. в присутствии азобис-изобутиронитрила или перекиси бензоила, под действием УФ-облучения и при нагревании без инициатора. 4-O. полимеризуется уже при плавлении. Полимеризация сопровождается передачей цепи на мономер. При полимеризации в одинаковых условиях из 3- и 4-O. образуются П., мол. масса к-рых в 2—

Таблица 2. Константы Алфрей и Прайса для сополимеризации оксистиролов с метилметакрилатом

Оксистирол	Q	e
2-Оксистирол	1,15	-1,23
3-Оксистирол	1,02	-0,93
4-Оксистирол	1,14	-1,16

3 раза превышает мол. массу П. из 2-О. Поли-2-О. мол. массы 9000 образуется также по катионному механизму под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ в р-ре метилхлорида. Поли-4-О. получается также при омылении соответствующих полиэфиров, напр. поли-4-винилфенилбензилового. П. очищают переосаждением водой из метанола или бензолом из спирта. П. можно применять для получения окислительно-восстановительных веществ.

Лит.: Corson B. [a.o.], J. Org. Chem., 23, № 4, 544 (1958); Kato M. [a.o.], J. Polymer Sci., pt A-1, 4, 1773 (1966); pt A-1, 7, 2175 (1969); Bonsall E. [a.o.], Trans. Faraday Soc., 48, pt 8, 763 (1952); Margvelli C., Rao N. S., J. Polymer Sci., 4, № 6, 703 (1949); Ferruti P., Ferrer A., J. Polymer Sci., pt A-1, 9, № 12, 3671 (1971).

Е. Ф. Разводовский.

ОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА (hydroxyethyl cellulose, Hydroxyäthylzellulose, hydroxyéthylcellulose) — простой эфир целлюлозы, образующийся при взаимодействии ее с окисью этилена; общая формула этого эфира $\{\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2-x}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y\text{OH}]_x\}_n$.

О. характеризуют молярным показателем замещения — средним количеством молей окиси этилена, присоединившейся к одному элементарному звену макромолекулы целлюлозы, степенью замещения гидроксильных групп в элементарном звене x и средним числом элементарных звеньев y в привитой цепи.

Свойства. Практич. значение имеет О. с молярным показателем замещения 1,5—2,5 ($x = 0,85—1,20$; $y = 1,5—3$), содержащая 28—40% связанной окиси этилена (высокозамещенная О.), и О. с молярным показателем замещения 0,3—0,4 ($x = 0,2—0,3$; $y = 1,25—1,3$), содержащая 7—9% связанной окиси этилена (низкозамещенная О.). О. — порошкообразное или волокнистое аморфное вещество белого цвета, без запаха и вкуса; насыпная масса 0,20—0,37 г/см³.

Т. к. при алкилировании окиси этилена число гидроксильных групп в элементарном звене целлюлозы не уменьшается, О. вступает во все реакции, характерные для целлюлозы, отличаясь от нее более высокой реакционной способностью. Повышенная реакционная способность О. обусловлена более рыхлой структурой, а также более легким набуханием во многих растворителях, большими гидрофильностью и сорбционной способностью, чем у целлюлозы.

При этерификации и алкилировании О. различными реагентами получен ряд смешанных эфиров целлюлозы: бензилоксиэтил-, бутилоксиэтил-, карбоксиметил-, оксиэтил-, метилоксиэтил-, цианэтилоксиэтилцеллюлоза и др. Нек-рые из них, напр. этилоксиэтил- и метилоксиэтилцеллюлозу, производят в промышленном масштабе.

Высокозамещенная О. имеет темп-ру размягч. 135—140 °С; она темнеет при 205—210 °С и полностью обугливается при 250 °С; плотность при 23 °С и 50%-ной относительной влажности воздуха 1,34 г/см³. Содержание золы 4—6%. Равновесное влагопоглощение при 23 °С и относительной влажности воздуха 50 и 88% составляет соответственно 6 и 41%. Зависимость между характеристич. вязкостью ($[\eta]$ в дл/г) р-ров высокозамещенной О. (молярный показатель замещения 1,57—1,67; $x = 0,88$) при 25 °С и степенью ее полимеризации (P) выражается ур-ниями (для $P = 330—2650$): $[\eta] = 1,3 \cdot 10^{-2} P^{0,79}$ (кадоксен); $[\eta] = 1,1 \cdot 10^{-2} P^{0,87}$ (вода).

Высокозамещенная О. растворима в воде, смеси этанол — вода (30 : 70 по массе), 90%-ной муравьиной кислоте, кадоксене, диметилсульфиде, этиленхлоридрине. Набухает и частично растворяется в холодных и горячих (50—60 °С) этиленгликоле, глицерине, пропиленгликоле, смесях этанол — вода (70 : 30 и 60 : 40 по массе), диметилформамиде. Наиболее важное для технич. применения свойство О. — ее раствори-

мость в воде. Поверхностное натяжение 0,001—1%-ных р-ров О. при 25 °С составляет 60—70 мн/м, или дин/см; межфазное натяжение (парафиновое масло — 0,001—1%-ный р-р О. в воде, 25 °С) равно 23—27 мн/м, или дин/см.

Добавление небольших количеств (ок. 0,01%) поверхностно-активных веществ повышает растворимость О. в воде. При приготовлении водных р-ров почти не наблюдается пенообразования. Водные р-ры О. стабильны при pH 2—12. При нагревании водных р-ров О. гель не образуется (в противоположность метилцеллюлозе).

В водных р-рах О. легче подвергается микробиологическому воздействию, чем др. водорастворимые эфиры целлюлозы. В качестве консервантов водных р-ров используют формальдегид, хлорированные фенолы, производные бензойной кислоты, сорбиновую кислоту, иод и др.

В водных р-рах О. совмещается со многими водорастворимыми природными и синтетич. полимерами, с рядом солей (NaCl, MgCl₂, NH₄Cl, ZnCl₂ и др.), глицерином, этиленгликолем, пропиленгликолем, этаноламином, сульфированным касторовым маслом. Указанные органич. соединения употребляют в качестве пластификаторов высокозамещенной О.

Пленки из высокозамещенной О. устойчивы при нагревании до 100 °С, а также к действию масел и многих растворителей. В нерастворимое состояние их переводят обработкой мочевино- и меламино-формальдегидными смолами, глиоксалем и многоосновными к-тами. Тенденция пленок к слипанию наблюдается при относительной влажности воздуха более 50%. В табл. приведены нек-рые свойства пленок.

Высокозамещенную О. фракционируют осаждением из водных р-ров ацетоном.

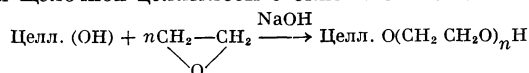
Низкозамещенная О. растворима в 2—10%-ных растворах едкого натра, кадоксене и 40%-ном р-ре мочевины; плотность при 25 °С 1,49 г/см³. Зависимость между характеристич. вязкостью (в дл/г) р-ра низкозамещенной О. (молярный показатель замещения 0,3—0,4; $x = 0,2—0,3$) в кадоксене при 25 °С и степенью ее полимеризации выражается ур-нием (для P до 6000): $[\eta] = 1,84 \cdot 10^{-2} P^{0,76}$.

Свойства неэластифицированных пленок из низкозамещенной О. приведены в таблице.

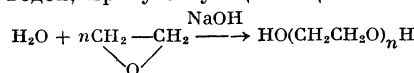
Свойства пленок из оксиэтилцеллюлозы при 25 °С и относительной влажности воздуха 50%

Свойства	Пленки из высокозамещенной оксиэтилцеллюлозы толщиной 2 мм	Пленки из низкозамещенной оксиэтилцеллюлозы
Показатель преломления n_D^{25}	1,510	1,534
Прочность при растяжении, Мн/м ²	21—25	80
гс/см ²	210—250	800
Относительное удлинение, %	14—30	6
Число двойных перегибов до разрушения	>10 000	1340

Получение. В пром-сти О. получают взаимодействием щелочной целлюлозы с окисью этилена по схеме:



Одновременно протекает побочная реакция окиси этилена с водой, присутствующей в целлюлозе:



Технологич. схема процесса получения водорастворимой высокозамещенной О. включает следующие стадии: 1) подготовка щелочной целлюлозы — обработка древесной или хлопковой целлюлозы 18—20%-ным р-ром NaOH с последующим отжимом и измельчением; 2) обработка щелочной целлюлозы окисью этилена при 25—50 °С и давлении 93—96 кн/м² (700—720 мм рт. ст.) в течение 3—8 ч; 3) отмывка О. от щелочи и гликолей органич. растворителем, напр. смесью метанола с ацетоном, нейтрализация оставшейся NaOH серной или уксусной к-той, сушка и дробление продукта.

Применение. Водорастворимую высокозамещенную О. применяют: 1) в качестве загустителя для латексных красок, т. к. она способствует хорошему совмещению компонентов и придает покрытиям устойчивость к растрескиванию и морозостойкость; 2) как эмульгатор при эмульсионной полимеризации винилацетата; 3) как высококачественную шлихту и носитель пигмента в текстильной пром-сти; 4) в композиции с глиоксалем для придания бумаге жиронепроницаемости и прочности во влажном состоянии; 5) в качестве защитного коллоида в литографии и гальванопластике; 6) как связующее в производстве керамики, стеклянных изделий, литевой пром-сти.

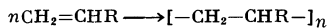
Щелочерастворимую низкозамещенную О. можно использовать: 1) в качестве добавок к вискозным прядильным р-рам для улучшения накрашиваемости волокна; 2) как несмываемый аппрет и шлихту в текстильной пром-сти; 3) как флотореагент. Добавка продукта к бумажной массе повышает прочность бумаги в мокром состоянии.

О. производят в промышленном масштабе в США. Торговые названия водорастворимого продукта — натрозол и целлозайс, щелочерастворимого продукта — авкосет и эталола.

О. впервые синтезирована Губертом в 1920.

Лит.: Роговин З. А., Химия целлюлозы, М., 1972, с. 394; Никитин Н. И., Химия древесины и целлюлозы, М.—Л., 1962, с. 339—45; Quinchon J., Contribution à l'étude des hydroxyéthylcelluloses, Р., 1960; Brown W. J., Tappi, 49, № 8, 367—379 (1966); Прокофьева М. В. [а. о.], Cellulose Chem. Technol., 4, 357—371 (1970). М. В. Прокофьева.

ОЛЕФИНОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (polymerization of olefines, Polymerisation von Olefinen, polymérisation des oléfines). Олефины (О.) полимеризуются с разрывом π -связи, образуя линейные карбоцепные полимеры:



где R — алкил или H (см. *Олефинов полимеры*). Энергия, выделяющаяся при полимеризации, определяется разностью между энергией образования двух связей C—C и энергией разрыва двойной связи C=C. Такого рода реакции идут с выделением энергии от 55 до 105 кдж/моль (от 13 до 25 ккал/моль) в зависимости от характера О. Для большинства реакций присоединения к О. по кратной связи характерны очень низкие значения энергии активации. Поэтому при сравнительно низких темп-рах скорость их значительно превосходит скорость реакций замещения.

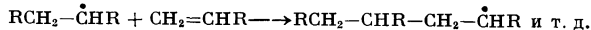
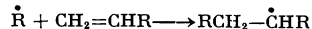
О. могут полимеризоваться по радикальному, ионному и координационно-ионному механизмам.

Предельная темп-ра полимеризации О., т. е. темп-ра, при к-рой свободная энергия процесса равна нулю, для большинства олефинов выше 0 °С, и высокомолекулярные полиолефины могут образовываться при комнатных темп-рах.

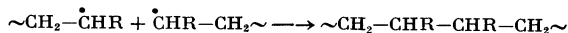
Радикальная полимеризация. По радикальному механизму с образованием высокомолекулярных продуктов полимеризуются этилен, тетрафторэтилен и его производные ($\text{CF}_2=\text{CX}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFX}$, где X — галоген или водород). Зависимость энергии активации E присоединения свободных радикалов к двойной связи О. от теплоты реакции (Q) описывается полуэмпирич. правилом Поляни — Семенова: $E = A - \alpha Q$, где A

и α — константы, равные соответственно 10,0 и 0,25. Т. к. Q колеблется от 54 до 105 кдж/моль (от 13 до 25 ккал/моль), то E обычно не превышает 42 кдж/моль (10 ккал/моль). Поэтому для иницирования радикальной полимеризации О. используют обычные способы генерирования свободных радикалов (гомолитич. распад, окислительно-восстановительные реакции, радиацию и др. — см. *Иницирование полимеризации*).

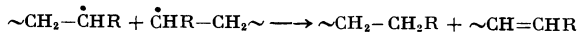
Рост цепи осуществляется путем последовательного присоединения молекул О. к радикалам $\dot{\text{R}}$, возникающим в результате иницирования:



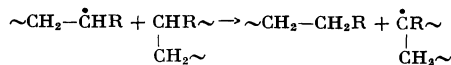
Обрыв цепи при радикальной О. п. может произойти в результате рекомбинации двух растущих макрорадикалов:



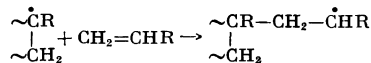
или их диспропорционирования



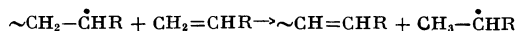
Энергия активации этих реакций не превышает 4,2—8,4 кдж/моль (1—2 ккал/моль). Для радикальной О. п. характерна передача цепи на образовавшуюся макромолекулу:



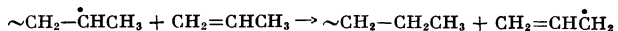
Эта реакция является одной из причин образования разветвления в полиолефинах:



Передача цепи может осуществляться также на мономер:



или, если R = CH₃



Передача цепи особенно характерна для радикальной полимеризации α -О. (пропилена, бутилена и др.), т. к. энергия связи C—H у третичного атома углерода

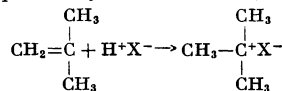
в макромолекулах типа $\sim\text{C} \sim$ примерно на 21 кдж

(5 ккал) меньше, чем в группе $-\text{CH}_2-$, а передача на мономер увеличивается из-за большой лабильности H-атомов, находящихся в α -положении к двойной связи.

Наиболее важный процесс радикальной О. п. — получение полиэтилена низкой плотности полимеризацией этилена при давлении не менее 120 Мн/м² (1200 кгс/см²) в трубчатых реакторах или автоклавах с мешалкой. См. *Этилена полимеры*.

Ионная полимеризация. К катионной полимеризации склонны изобутилен, α -бутилен, пропилен, т. е. те О., к-рые имеют повышенную электронную плотность у двойной связи. Катионная полимеризация α -О. при темп-рах выше 0 °С приводит к синтезу низкомолекулярных продуктов (олигомеров). Полимеры с высокой мол. массой могут образовываться лишь при низких темп-рах (см., напр., *Изобутилена полимеры*).

Элементарные акты катионной О. п. можно рассмотреть на примере изобутилена. Иницирование



(где X⁻ — противоион) приводит к образованию карбкатиона. Эта стадия может протекать через быстрое равновесное образование промежуточного л-комплекса протона с O., который затем изомеризуется в карбкатион.

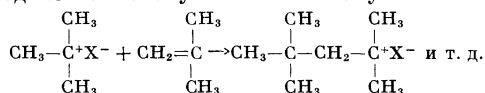
Энергия активации иницирования изменяется анти-энтальпийно в ряду O. определяется гл. обр. различием в сродстве O. к протону, к-рое зависит от степени замещения и природы заместителей вблизи двойной связи (см. таблицу).

Сродство к протону нек-рых олефинов (реакция в газовой фазе X + H⁺ → XH⁺)

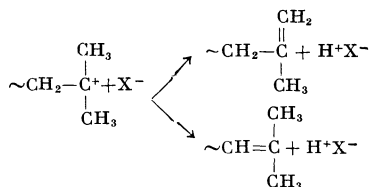
X	XH ⁺	-ΔH _{прс.} , кдж/моль (ккал/моль)
C ₂ H ₄	C ₂ H ₅ ⁺	641 (153)
C ₃ H ₆	n-C ₃ H ₇ ⁺	691 (165)
C ₃ H ₆	изо-C ₃ H ₇ ⁺	758 (181)
C ₂ H ₃ CH=CH ₂	n-C ₄ H ₉ ⁺	682 (163)
C ₂ H ₃ CH=CH ₂	изо-C ₄ H ₉ ⁺	792 (189)
(CH ₃) ₂ C=CH ₂	изо-C ₄ H ₉ ⁺	696 (166)
(CH ₃) ₂ C=CH ₂	трет-C ₄ H ₉ ⁺	821 (196)

Для быстрого иницирования под действием обычных катионных катализаторов O. должен иметь сродство к протону большее, чем пропилен.

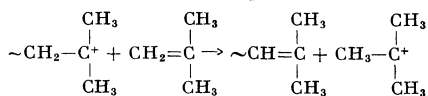
Полимерная цепь растет путем последовательного присоединения молекулы α-O. к катиону:



Для образования линейных полимеров с высокой мол. массой необходимо, чтобы скорость роста цепи была значительно выше, чем скорость всех др. реакций растущего конца цепи. Для катионной полимеризации α-O., содержащих третичные атомы, характерна тенденция к изомеризации карбкатионов различного строения с образованием более устойчивых структур (см. также *Изомеризационная полимеризация*). Обрыв цепи при катионной полимеризации α-O. происходит в результате отщепления протона противоионом (X⁻) от макроиона



или передачи цепи на мономер:



Суммарная энергия активации катионной полимеризации α-O. часто бывает отрицательной. В этих случаях скорость и степень полимеризации возрастают с понижением темп-ры.

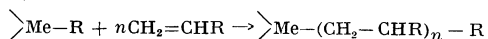
Катионная гомо- и сополимеризация α-O. используются для получения полиизобутилена, моторных топлив, присадок к смазочным маслам и различных загустителей, бутилкаучука.

Анионная полимеризация для O. менее характерна, чем катионная и радикальная. Первичные и вторичные карбанионы присоединяются к этилену очень медленно. Однако третичный карбанион присоединяет этилен с достаточно высокой скоростью.

В углеводородных растворителях в жестких условиях [давление мономера 950 Мн/м² (9500 кгс/см²), темп-ра 20—26 °С, время 17 ч] в присутствии алкилов лития из этилена образуются лишь низкомолекулярные продукты с небольшим выходом. Замена растворителя на тетрагидрофуран позволяет получить при среднем давлении полиэтилен с характеристич. вязкостью от 0,03 до 0,35 дл/г. Использование хелатирующих агентов, напр. тетраметилэтилендиамина, в качестве сокатализаторов приводит к образованию полиэтилена в углеводородных растворителях с мол. массой до 40 000.

Координационно-ионная полимеризация. С помощью катализаторов Циглера—Натта (как гомогенных, так и гетерогенных) можно получать высокомолекулярные полимеры на основе α-O. (полипропилен, полибутилен), к-рые другими путями практически не образуются. Растворителями, пригодными для проведения полимеризации этилена и высших α-O., служат как алифатические, так и ароматич. углеводороды, такие, как бензин, пропан, гексан, циклогексан, тетралин, декалин, а также галогенпроизводные углеводородов.

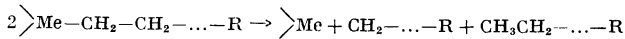
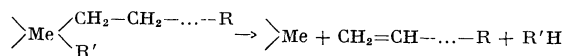
Полимеризация O. на комплексных катализаторах идет по след. механизму. При взаимодействии компонентов каталитич. системы происходит алкилирование переходного металла (Me) и затем постепенное его восстановление. Иницирование заключается во внедрении первой молекулы мономера по связи Me—C. Рост цепи осуществляется путем многократного внедрения молекулы мономера по связи переходный металл—углерод:



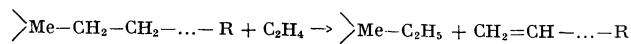
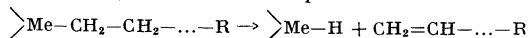
Для активного центра комплексных катализаторов O. п. необходимым является наличие связи переходный металл—углерод, свободной низколежащей орбитали и отсутствия стирич. препятствий для координации O. При координации O. с алкилированным переходным металлом происходит одновременное уменьшение энергии связи Me—C, что обуславливает низкое значение энергии активации реакции внедрения.

Число активных центров обычно очень невелико по сравнению с общей концентрацией исходного переходного металла. Константы скорости элементарных реакций внедрения O. по связи переходный металл—углерод достаточно высоки и могут достигать значений 10⁴—10⁶ л/(моль·сек). Эффективные константы скорости роста цепи, рассчитанные на исходный переходный металл, имеют значения порядка 10—10² л/(моль·сек). В большинстве систем на 1 атом переходного металла образуется 1 цепочка полиолефина. Регенерация активных центров или эффективная передача цепи осуществляется лишь в присутствии таких окислителей, как O₂, RCl, HCl, или большого избытка сокатализатора—металлоорганич. соединения. В этих случаях процесс протекает долгое время с постоянной скоростью.

Обрыв цепи осуществляется по реакциям внутри- или межмолекулярного диспропорционирования, без образования свободных радикалов:



Известны реакции спонтанного обрыва цепи и ограничения цепи с участием мономера:



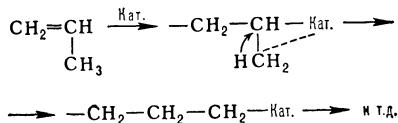
В последнем случае активный центр образует новую макромолекулу. Существуют и др. типы передачи цепи,

напр. на AlR_3 или среду, содержащую атомы (H или Cl) или группы (OH, NH_2), к-рые могут реагировать с комплексом Me — цепь.

Вследствие малой скорости передачи цепи на макромолекулу синтезированные с помощью комплексных катализаторов полиолефины обладают малой разветвленностью и высокой кристалличностью.

Полимеризация α -O. на комплексных катализаторах может приводить к образованию макромолекул с высокоупорядоченной структурой полимерной цепи. Напр., полипропилен, полученный в присутствии каталитич. системы $\alpha-TiCl_3 + AlR_2X$, имеет преимущественно изотактич. макромолекулы.

В присутствии комплексных катализаторов может протекать *изомеризационная полимеризация* как α - и β -олефинов. Напр., на тройной каталитич. системе $VCl_4 + Fe(acac)_3 + AlR_3$ из пропилена в зависимости от условий процесса можно синтезировать линейный полиэтилен



или сополимер этилена с пропиленом.

При полимеризации α - и сополимеризации β -O. на комплексных катализаторах могут образовываться полимеры и сополимеры α -O. Так, сополимеризация *транс*-бутена-2 и пентена-2 на каталитич. системе $VCl_3 + Ni(DMS) + AlR_3$ при 80 °C приводит к образованию сополимеров бутена-1 и пентена-1.

Под действием комплексных катализаторов может осуществляться сополимеризация этилена с пропиленом и др. высшими α -O. (см., напр., *Этилен-пропиленовые каучуки*). Константы сополимеризации определяются стерич. препятствиями, возникающими при внедрении O. по связи переходный металл — углерод. Так, для одной и той же каталитич. системы скорость полимеризации падает в ряду этилен, пропилен, α -бутилен.

Для различных комплексных катализаторов значенные константы сополимеризации для одной и той же пары мономеров определяется природой переходного металла и мало зависит от характера металлорганических соединений (см. также *Циглера — Натта катализаторы*).

O. полимеризации O. на окислах металлов см. *Окисно-металлические катализаторы*.

Лит.: Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Д., Физика и химия макромолекул, М., Л., 1965; Семенов Н. Н., О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, 2 изд., М., 1958; Багдасарьян Х. С., Теория радикальной полимеризации, 2 изд., М., 1966; Катионная полимеризация, под ред. П. Плетша, пер. с англ., М., 1966; Гейлорд Н., Марк Г., Линейные стереорегулярные полимеры, пер. с англ., М., 1962; Хэм Д., Соплимеризация, пер. с англ., М., 1971. *Ф. С. Дьячковский*.

ОЛЕФИНОВ ПОЛИМЕРЫ (polyolefines, Polyolefine, polyolefines) — высокомолекулярные соединения, образующиеся при гомо- или сополимеризации олефинов.

Гомополиолефины имеют общую ф-лу $[-CH_2-\underset{\substack{| \\ R \\ | \\ R'}}{C}-]_n$.

В зависимости от природы заместителей R и R' они м. б. разделены на 3 группы.

1. R = R' = H, или R = H, R' — алкил линейного строения, или Ri R' — алкилы линейного строения, напр. CH_3 , C_2H_5 . К этой группе относятся, в частности, полиэтилен и полипропилен (см. *Этилена полимеры*, *Пропилена полимеры*), полибутен (см. *Бутенов полимеры*), а также полиизобутилен (см. *Изобутилена полимеры*).

2. R = H, R' — алкил разветвленного строения. К этой группе принадлежат, напр., поли-4-метилпентен-1 и поли-3-метилбутен-1 (см. *4-Метилпентена-1 полимеры*, *3-Метилбутена-1 полимеры*).

3. R = H, R' — циклогексил или др. циклич. либо полициклич. углеводородный радикал. Из O. п. этой группы наиболее полно изучен поливинилциклогексан (см. *Винилциклоалканов полимеры*).

Особую группу составляют полимеры циклоолефинов, в частности циклопентена.

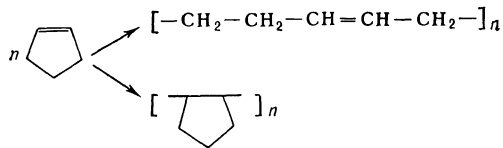
Среди сополимеров олефинов наибольшее значение имеют этилен-пропиленовые эластомеры (см. *Этилен-пропиленовые каучуки*), а также кристаллич. блоксополимеры, т. наз. *полиалломеры*.

Кристаллич. O. п. обладают достаточно высокой механич. прочностью, высокими диэлектрич. показателями, устойчивы к действию агрессивных сред (за исключением сильных окислителей, напр. азотной к-ты), способны образовывать легко ориентируемые пленки и в ряде случаев (напр. полипропилен) волокна, могут перерабатываться любыми способами, обычно используемыми в пром-сти пластмасс. Существенный недостаток O. п. — плохая адгезия, обусловленная отсутствием полярных групп, и сравнительно невысокая жесткость, из-за к-рой часто ограничивается применение этих полимеров как конструктивных материалов (для изготовления деталей машин). С другой стороны, отсутствием полярных групп объясняется повышенная химич. стойкость O. п.

Введение разветвленных алифатич. или циклич. заместителей заметно повышает темп-ру плавления и теплоустойчивость полиолефинов. Так, если теплоустойчивость по Вика полиэтилена высокого давления 110 °C, полиэтилена низкого давления 130 °C, полипропилена 150 °C, то у поли-4-метилпентена-1 и у поливинилциклогексана она составляет соответственно 179 и 225 °C. Поли-3-метилбутен-1 характеризуется особенно высокой степенью кристалличности; темп-ра плавления его выше 300 °C. Однако полимеры такого типа разрушаются, что создает затруднения при их переработке.

В данной статье подробно описаны только полимеры циклоолефинов и полиалиломеры, т. к. всем остальным промышленно важным O. п. в «Энциклопедии полимеров» посвящены специальные статьи.

Полимеры циклоолефинов. В зависимости от условий реакции циклоолефины могут полимеризоваться по двойной связи или с раскрытием цикла. В первом случае образуется полимер, содержащий циклы в цепи, во втором — каучукоподобный полимер с открытой цепью, напр.:



Направление полимеризации существенно зависит от природы переходного металла, входящего в состав каталитич. комплекса. Так, на примере циклобутена показано, что в присутствии V- или Cr-содержащих катализаторов реакция протекает по винильным связям, в присутствии W-, Ta-, Mo- или Ti-содержащих — с раскрытием цикла.

По строению основной цепи полимеры с открытой цепью аналогичны полидиенам, т. к. содержат двойную связь в каждом элементарном звене, и, следовательно, существенно отличаются по свойствам от обычных полиолефинов. Наибольший практич. интерес пока представляет *ц и с - п о л и п е н т а м е р* — эластомер, отвечающий современным требованиям, предъявляемым к каучукам массового назначения. Он медленно кристаллизуется при растяжении; темп-ра стеклова-

ния ок. -110°C , что на $40-50^{\circ}\text{C}$ ниже темп-ры стеклования стереорегулярного *бутадиенового каучука*. *цис*-Полипентамер вулканизуется серой. По морозостойкости он превосходит все известные углеводородные каучуки. Высокоэластич. свойства его наилучшим образом проявляются при низких темп-рах (табл. 1).

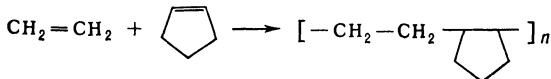
Таблица 1. Свойства вулканизатов *цис*-полипентамера

Свойства	Температура, $^{\circ}\text{C}$			
	23	-20	-50	-90
Прочность при растяжении, $\text{Мн}/\text{м}^2$ ($\text{кгс}/\text{см}^2$)	17 (170)	15 (150)	22,5 (225)	39 (390)
Относительное удлинение, %	500	420	490	495
Модуль высокоэластичности, $\text{Мн}/\text{м}^2$ ($\text{кгс}/\text{см}^2$)				
при 10 $\text{Мн}/\text{м}^2$ (100 $\text{кгс}/\text{см}^2$)	2,5 (25)	2,5 (25)	3,0 (30)	8,0 (80)
20 $\text{Мн}/\text{м}^2$ (200 $\text{кгс}/\text{см}^2$)	5,0 (50)	5,0 (50)	6,5 (65)	13,0 (130)
30 $\text{Мн}/\text{м}^2$ (300 $\text{кгс}/\text{см}^2$)	9,0 (90)	9,0 (90)	11,5 (115)	21,5 (215)

цис-Полипентамер получают стереоспецифич. полимеризацией циклопентена в присутствии $\text{MoCl}_5 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; время ~ 4 ч. Выход полимера и содержание *транс*-звеньев в нем зависят также от температуры полимеризации. Оптимальные результаты достигаются при молярных соотношениях $\text{MoCl}_5 : \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = 1,5-2,5$ и циклопентен : $\text{MoCl}_5 = 500 : 1$.

транс-Полипентамер образуется при полимеризации циклопентена в присутствии катализатора $\text{WCl}_6 - \text{AlR}_3$. Для активации каталитич. систем в ряде случаев используют, напр., перекиси или гидроперекиси. О свойствах О. п., получаемых полимеризацией циклоолефинов по связи $\text{C}=\text{C}$, сведений пока нет.

Циклоолефины способны также сополимеризоваться с олефинами, в частности с этиленом, обычно в присутствии ванадийсодержащих каталитич. систем:



Свойства сополимеров пока не изучены.

Полиалломеры. Кристаллич. структура этих блоксополимеров обычно близка к соответствующим характеристикам гомополимера основного сомономера. Наиболее полно исследованы (и практически используются) пока полиалломеры на основе пропилена и этилена. Получены и изучены также полиалломеры пропилена со стиролом, винилциклогексаном, изобутиленом, 4-метилпентеном-1, винилхлоридом и др. Введение небольшого количества какого-либо сомономера в полипропилен существенно снижает температуру хрупкости; при этом в нек-рых случаях теплостойкость почти не изменяется, улучшаются адгезионные свойства (в случае применения полярного сомономера) и уменьшается усадка. Поэтому в большинстве случаев полиалломеры обладают лучшим комплексом свойств, чем соответствующие гомополимеры (табл. 2, 3).

На примерах пропилен-этиленовых полиалломеров показано значительное влияние на их свойства мол. массы (табл. 4).

Синтезированы также полиалломеры, содержащие в макромолекулах одновременно полиолефиновые и полиацетиленовые блоки. Благодаря наличию двойных связей такие блоксополимеры способны сшиваться с образованием более жестких материалов, чем полиэтилен и полипропилен.

В основе синтеза полиалломеров лежит известный принцип образования *живущих полимеров*. Полиалло-

Таблица 2. Свойства пропилен-этиленовых полиалломеров (для сравнения приведены свойства полипропилена и полиэтилена)

Свойства	Полипропилен	Полиэтилен	Полиалломеры с различным содержанием этиленовых звеньев		
			0,6%	2,0%	0,3%
Индекс расплава при 230°C	2,4	2,4	2,8	2,9	2,5
Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	0,91	0,97	0,91	0,90	0,90
Темп-ра хрупкости, $^{\circ}\text{C}$	8	-78	-5	-22	-35
Прочность при растяжении, $\text{Мн}/\text{м}^2$ ($\text{кгс}/\text{см}^2$)	33 (330)	21,5 (215)	27 (270)	25 (250)	21,5 (215)
Модуль при изгибе, $\text{Мн}/\text{м}^2$ ($\text{кгс}/\text{см}^2$)	998 (9980)	710 (7100)	700 (7000)	650 (6500)	500 (5000)
Твердость по Роквеллу	93	54	87	68	60
Относительное удлинение, %	360	290	550	600	650
Теплостойкость по Вика, $^{\circ}\text{C}$	145	123	140	127	125
Ударная вязкость (с надрезом) при 230°C , $\text{кдж}/\text{м}^2$, или $\text{кгс}\cdot\text{см}/\text{см}^2$	2,7	7,0	4,9	10,3	19,0

Таблица 3. Свойства полиалломеров пропилена с небольшими количествами указанных сомономеров

Свойства	Бутен-1	Изопрен	Стирол	Винилхлорид
Индекс расплава при 230°C	2,4	1,4	2,5	4,5
Плотность (после закалки), $\text{г}/\text{см}^3$	0,91	0,91	0,92	0,92
Темп-ра хрупкости, $^{\circ}\text{C}$	-4	-2	22	20
Прочность при растяжении, $\text{Мн}/\text{м}^2$ ($\text{кгс}/\text{см}^2$)	83 (830)	37 (370)	37 (370)	36 (360)
Модуль при изгибе, $\text{Мн}/\text{м}^2$ ($\text{кгс}/\text{см}^2$)	980 (9800)	1190 (11900)	1400 (14000)	1400 (14000)
Относительное удлинение, %	225	75	-	-
Теплостойкость по Вика, $^{\circ}\text{C}$	142	147	145	147
Твердость по Роквеллу	90	99	102	97
Ударная вязкость (с надрезом) при 230°C , $\text{кдж}/\text{м}^2$, или $\text{кг}\cdot\text{см}/\text{см}^2$	3,27	3,27	-	-

Таблица 4. Влияние молекулярной массы (индекса расплава) пропилен-этиленовых полиалломеров, содержащих ок. 2% этилена, на их свойства

Свойства	Индекс расплава при 230°C	
	2,9	0,6
Темп-ра хрупкости, $^{\circ}\text{C}$	-22	-32
Прочность при растяжении, $\text{Мн}/\text{м}^2$ ($\text{кгс}/\text{см}^2$)	25 (250)	23 (230)
Теплостойкость по Вика, $^{\circ}\text{C}$	127	128
Ударная вязкость (с надрезом) при 230°C , $\text{кдж}/\text{м}^2$, или $\text{кгс}\cdot\text{см}/\text{см}^2$	10	58

меры получают последовательной полимеризацией выбранных мономеров в присутствии комплексных металлоорганич. каталитич. систем. В качестве катализаторов используют гл. обр. комплексы алюминийалкилов с соединениями переходных металлов (в основном с хлоридами титана или ванадия). Реакцию осуществляют в р-ре, напр. *n*-гептане, посредством попеременной подачи разных сомономеров в реакционную зону в течение определенного времени. В результате получают кристаллич. блоксополимеры, блоки в к-рых имеют определенные размеры и определенным образом распределены в макроцепи.

Большое влияние на структуру и свойства блоксополимеров оказывают условия введения в зону реакции сомономеров. Так, каждый последующий сомономер

необходимо вводить лишь после того, как полностью прореагирует предыдущий. Иначе образуются блоки статистич. сополимеров, нарушающих кристаллич. структуру и ухудшающих свойства полиалломеров.

Развитие промышленного производства полиолефинов. По масштабу промышленного производства и разнообразию областей применения первые два места среди О. п. принадлежат соответственно полиэтилену и полипропилену. Это обусловлено как ценными технич. свойствами указанных полимеров, так и наличием дешевого и доступного нефтехимич. сырья — этилена и пропилена. Мировое производство О. п. в 1972 превысило 8,0 млн. т, в том числе полиэтилена низкой плотности ок. 5,5 млн. т, полиэтилена высокой плотности свыше 1,5 млн. т, полипропилена свыше 1,0 млн. т. Существует тенденция к дальнейшему росту производства этих полимеров.

Во многих странах налажено промышленное производство этилен-пропиленового каучука. В США и Канаде в промышленном масштабе получают кристаллич. блоксополимеры пропилена с этиленом. Из др. полиолефинов, не содержащих заместителей в цепи, наиболее перспективен полибутен-1. Для синтеза его используют также дешевое сырье — бутиленовые фракции продуктов нефтепереработки. Кроме того, открыт и реализован процесс каталитич. димеризации этилена в бутен-1 в мягких условиях с практически количественным выходом. Все это создало прочную сырьевую базу для организации производства этого полимера. В сравнительно небольших количествах его уже получают (данные за 1972) в США (~10 тыс. т) и ФРГ (ок. 5 тыс. т).

Поиски полиолефинов, отличающихся от полиэтилена и полипропилена повышенной теплостойкостью, привели к развитию исследований по полимеризации высших α -олефинов, содержащих разветвленные или циклич. заместители. Уже производится в пром-сти поли-4-метилпентен-1 (Великобритания, США). Разработан метод получения поливинилциклогексана (СССР), изучаются процессы полимеризации 3-метилбутена-1, 5-метилгексена-1 и др.

Большое внимание уделяется разработке технологии полимеризации циклоолефинов с целью получения особого типа морозостойких каучуков.

Исследования в области синтеза чередующихся сополимеров α -олефинов, напр. пропилена с бутадиеном, могут привести к созданию новых типов каучуков, аналогичных по свойствам этилен-пропиленовым; однако, вследствие наличия в макромолекуле двойных связей, их можно будет вулканизовать обычным способом. Изучается также возможность синтеза олигоолефинов, содержащих реакционноспособные группы. При отверждении (вулканизации) таких олигомеров можно будет получать материалы более жесткие, чем полиэтилен и полипропилен; к тому же при переработке олигомеров не требуются высокие темп-ры, что исключает деструкцию, обычно протекающую при переработке высших полиолефинов.

Лит.: Кристаллические полиолефины, пер. с англ., т. 1—2, М., 1970; Кренцель В. А., Клейнер В. И., в сб. «Химия и технология высокомолекулярных соединений», М., 1974; Dell'Asta G., Motroni G., Angew. macromol. Chem., 16—17, 51 (1971). В. А. Кренцель.

ОЛИГОМЕРЫ (oligomers, Oligomere, oligomères).

С о д е р ж а н и е:

Введение	458
Свойства и структура	459
Фракционирование	460
Молекулярно-массовое распределение и распределение по функциональности	460
Получение	461
Полимеризационные методы	461
Поликонденсационные методы	464
Деструктивные методы	464
Ступенчатый синтез	465
Получение циклоолигомеров	466
Применение	466

Введение

Олигомеры — члены гомологич. рядов, занимающие по размеру молекул область между мономерами и высокомолекулярными соединениями. Приставка «олиго» была впервые использована Гельферихом в 1930; он назвал олигосахаридами кристаллич. углеводы, содержащие 2—6 остатков моноз.

Верхний предел мол. масс О. зависит от их химич. природы и по порядку величины совпадает с мол. массой сегмента (см. *Гибкость макромолекулы*), при достижении к-рой начинают проявляться высокоэластич. деформации, вынужденная высокоэластичность и др. свойства, характерные для высокомолекулярных веществ. Полярные О. и О. с жесткими цепями охватывают более широкий интервал мол. масс (примерно до $1,5 \cdot 10^4$), чем неполярные (примерно до $5 \cdot 10^3$).

О. обладают рядом свойств, характерных как для мономеров, так и для высокомолекулярных соединений. Физико-химич. свойства соседних олигомерных гомологов заметно различаются и зависят от природы концевых групп, причем по мере увеличения мол. массы влияние концевых групп и разница в физич. константах соседних членов ряда уменьшаются. О. характеризуются значительными межмолекулярными взаимодействиями, повышенной вязкостью и высокими временами релаксации, возрастающими с увеличением размера молекул.

Из сказанного следует, что низшие члены олигомерных рядов м. б. легко получены или выделены в виде химически индивидуальных соединений, в то время как для высших олигомерных гомологов идентификация связана со значительными трудностями. Это побудило нек-рых ученых предложить для последних особый термин — *плейномеры*. Однако деление области низкомолекулярных полимеров на олигомеры и плейномеры, по-видимому, искусственно и не имеет достаточной физич. основы, т. к. современные методы синтеза и разделения смесей гомологов позволяют получать в виде химически индивидуальных веществ О. со значительными степенями полимеризации ($n = 25—30$, среднечисленная мол. масса 2000—3000), и не имеется принципиальных ограничений для получения индивидуальных соединений более высокой мол. массы.

Введение понятия «плейномер» иногда обосновывают появлением зависимости большого периода, определяемого методом малоуглового рентгеноструктурного анализа, от условий кристаллизации О., начиная с нек-рой длины цепи, к-рую и принимают за нижний предел области плейномеров. Действительно, для низших членов гомологич. рядов величина большого периода зависит только от размера молекулы, увеличиваясь с ростом последней, но не зависит от условий кристаллизации. Начиная с нек-рой длины, определяемой химич. природой О., цепи приобретают способность складываться, причем размер складок (а следовательно и большой период) определяется не только длиной и гибкостью цепи, но и термодинамикой и условиями кристаллизации. Однако при определенных условиях (малая скорость кристаллизации; температура, близкая к температуре плавления образца; высокие давления; использование узких фракций О.) можно закристаллизовать длинноцепочечные О. в выпрямленном состоянии [при этом образуются кристаллы толщиной ≥ 100 нм (≥ 1000 Å)]. Тогда величина большого периода, как и в случае низших гомологов, достигает размеров, соответствующих длине молекулы.

Следует различать реакционноспособные О., к-рые могут превращаться в высокомолекулярные полимеры, и О., не содержащие реакционноспособных групп или центров. Реакционноспособные О. могут вступать в реакции полимеризации (олигоэфиракрилаты, олигодие-

ны и их сополимеры, эпоксидные смолы, циклоолигоэфиры, циклоолигоамиды и др.), а также поликонденсации и полиприсоединения (вещества, содержащие карбоксильные, amino-, изоцианатные и др. группы, феноло-формальдегидные, карбамидные, алкидные смолы и др.). Реакционноспособные О., используемые для получения высокомолекулярных полимеров, иногда наз. *ф о р п о л и м е р а м и*, или *п р е д п о л и м е р а м и*.

Свойства и структура

Как уже отмечалось, для низкомолекулярных О.-гомологов при переходе от одного представителя к последующим наблюдается существенное изменение свойств. Однако по мере возрастания степени полимеризации n эти изменения становятся все менее выраженными. Для неразветвленных О. наблюдается линейная зависимость нек-рых свойств (парахора, рефракции, уд. объема, характеристич. вязкости, величины, обратной темп-ре стеклования, и др.) от мол. массы M , что м. б. выражено уравнением:

$$\varphi = a/M + b$$

где φ — удельная характеристика О., являющаяся аддитивной величиной, M — молекулярная масса, a — константа, учитывающая «вклад» концевых групп, b — константа, учитывающая структуру повторяющегося звена.

Темп-ра плавления О. зависит от степени полимеризации. Принимая во внимание, что концевые группы длинноцепочечных О. полностью исключены из кристаллич. решетки, темп-ру плавления $T_{пл}$ и среднечисловую степень полимеризации \bar{n} можно связать след. соотношением:

$$\frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T_{пл}^0} = \frac{2R}{\Delta H \bar{n}}$$

где $T_{пл}^0$ — т. пл. образца с бесконечно большой мол. массой, R — газовая постоянная, $d\text{ж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ [$\text{кал}/(\text{моль} \cdot ^\circ\text{С})$]; ΔH — теплота плавления в расчете на мономерное звено цепи, $d\text{ж}/\text{моль}$ ($\text{кал}/\text{моль}$). Величина $2/\bar{n}$ представляет собой молярную долю некристаллизующихся звеньев. Влияние молекулярной массы О. на его температуру плавления по мере возрастания \bar{n} заметно уменьшается. Зависимость $T_{пл}$ от \bar{n} часто имеет экстремум в области низких значений, при которых наблюдается изменение типа кристаллической решетки.

О. с малой степенью полимеризации образуют кристаллы с молекулярной решеткой, свойственной соответствующим индивидуальным соединениям. При больших значениях \bar{n} О. образуют кристаллич. структуры, характерные для соответствующих высокомолекулярных полимеров. Обычно узкие фракции О. относительно большой мол. массы кристаллизуются, складываясь на себя. Добавка более низкомолекулярной фракции приводит к формированию кристаллов меньшей толщины, часто равной длине добавленного О. При кристаллизации полидисперсных О. молекулы низкомолекулярных гомологов выталкиваются с граней растущих кристаллов, происходит отбор молекул по их длине и образуются кристаллы различной толщины.

В отличие от р-ров высокомолекулярных соединений для разб. р-ров различных О. (олигоэтиленгликоль, олигостирол, олигопропиленгликоль, олигодиметилсилоксан и др.) в хороших растворителях графики зависимости $\lg[\eta] - \lg M$ в области малых значений мол. массы показывают увеличение кривизны, т. е. уменьшение экспонента в ур-нии Марка — Хувинка $[\eta] = KM^a$, где $[\eta]$ — характеристич. вязкость, M — мол. масса,

K и a — константы, зависящие от природы О. и растворителя. Многие О. характеризуются областью значений M , в к-рой $[\eta] = K_0 M^{0,5}$, несмотря на то, что термодинамич. условия далеки от условий θ -раствора (см. *Растворы*).

Константа Хаггинса k' , связывающая приведенную вязкость $\eta_{уд}/c$ с концентрацией р-ра c соотношением $\eta_{уд}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c$, при уменьшении мол. массы до определенного значения остается постоянной (0,3—0,5), после чего возрастает и достигает нескольких единиц для О. с малой степенью полимеризации.

Ранее постулировалась независимость реакционной способности функциональных групп от мол. массы. Однако в последние годы на ряде примеров было показано, что с увеличением длины молекулы активность О. может возрастать или падать в зависимости от природы О. и среды. Так, при изучении кинетики полимеризации в массе диметакрилаталкиленгликолей



где $n = 4, 6, 10$, обнаружено увеличение констант роста цепи с возрастанием длины метиленовой цепочки гликоля. С ростом мол. массы α, ω -диметакриловых эфиров олигоэтиленгликольформалей и олиготетраметилгликолей также наблюдается увеличение полимеризационной способности. Так, при возрастании мол. массы первых от 880 до 2200 и вторых от 700 до 2600 начальные скорости полимеризации (70 °С) увеличиваются в 2 и 3 раза соответственно.

Константа скорости реакции олигодитиленгликольадипинатов с фенилизотианом в массе или в среде модельного растворителя (дibuтилодидитиленгликольадипинат) возрастает с увеличением мол. массы от 300 до 2500 приблизительно в 2 раза. Однако при проведении этой реакции в р-ре хлорбензола реакционная способность концевых гидроксильных групп падает с увеличением мол. массы в этих же пределах и асимптотически приближается к нек-рому постоянному значению. Изменение реакционной способности О. связывается с различной степенью ассоциации молекул, к-рая может как благоприятствовать протеканию реакции, так и препятствовать ей.

Фракционирование

Фракционирование О. осуществляют, используя методы, применяемые для разделения на фракции высокомолекулярных соединений (см. *Фракционирование*), а также хроматографич. методы (электрофорез, тонкослойная и гель-проникающая хроматографии и др. — см. *Хроматография*). Последние позволяют разделить смеси О. не только на узкие фракции, но и получать О.-гомологи в виде индивидуальных соединений. Электрофорез на бумаге используют для разделения О. с кислотными или основными группами. Тонкослойную хроматографию и хроматографию на бумаге применяют для разделения и идентификации О. различных классов (олигоэфиров, олигоамидов, олигофениленов, феноло-формальдегидных смол и др.). Благодаря своей универсальности получила широкое распространение гель-проникающая хроматография, позволяющая не только разделить О.-гомологи, но одновременно оценить молекулярно-массовое распределение смесей.

Молекулярно-массовое распределение и распределение по функциональности

Подобно высокомолекулярным соединениям, О. характеризуются различным молекулярно-массовым распределением (ММР) в зависимости от способа получения и условий проведения процесса. Во многих случаях ММР для О. более узкое, чем для соответствующих высокомолекулярных полимеров.

При получении О. с функциональными группами часто образуются продукты с различной функциональностью, т. е. отношение мол. масс, определенных физич. методом и по концевым группам, выражается не целым числом и зависит от механизма роста цепи и природы неконтролируемых реакций обрыва. Напр., олигобутадие- α, ω -диолы, полученные в присутствии δ, δ -азо-*bis*-(δ -цианпентанола), полученные в диапазоне средних мол. масс от 1000 до 4000 (в зависимости от соотношения мономер : инициатор) являются практически бифункциональными продуктами и характеризуются умеренно узким и сравнительно узким ММР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,22-1,32$), не зависящим от соотношения мономер : инициатор.

О. бутадие- α, ω ($\bar{M}_n = 2000$), полученные в присутствии перекиси водорода, содержат наряду с бифункциональными моно- и полифункциональными О., причем функциональность их возрастает с увеличением мол. массы фракции и для фракции $\bar{M}_n = 10\ 000$ составляет ~ 5 при отношении \bar{M}_w/\bar{M}_n ок. 2.

Олигобутадие- α, ω и олигостирола, синтезированные по анионному механизму, характеризуются узким ММР; в этом случае отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n близко к 1.

Форма кривой ММР олигостирола, полученного олигомеризацией мономера в присутствии динитрила азобис-(изомасляной) *k*-ты, близка к кривой ММР высокомолекулярного полистирола, однако ММР олигомера более узкое, чем у полимера, для *k*-рого $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$.

Олигоэфирдиолы, полученные поликонденсацией этиленовой *k*-ты с различными гликолями (этилен-, диэтилен- и триэтиленгликолями), характеризуются равновесным, отличным от наиболее вероятного, распределением. Для каждой среднечисловой мол. массы имеется свое собственное ММР, и полидисперсность возрастает с увеличением \bar{M}_n . Отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n олигоэтиленадипинатов меняется от 1,15 для $\bar{M}_n = 550$ до 1,85 для $\bar{M}_n = 3470$, а в случае олиготриэтиленадипината — от 1,18 для $\bar{M}_n = 330$ до 1,71 для $\bar{M}_n = 3600$. ММР олигоэфирдиолов на основе ди- и триэтиленгликолей идентичны и достигают наиболее вероятного распределения ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$) при степени полимеризации ~ 15 , а олигоэфирдиолов, полученных из этиленгликоля, лишь при степени полимеризации ~ 25 .

Фракционирование олигоэтиленадипината на колонке с силикагелем позволило обнаружить в нем наличие дифункциональных, моно- и безфункциональных (циклических) соединений.

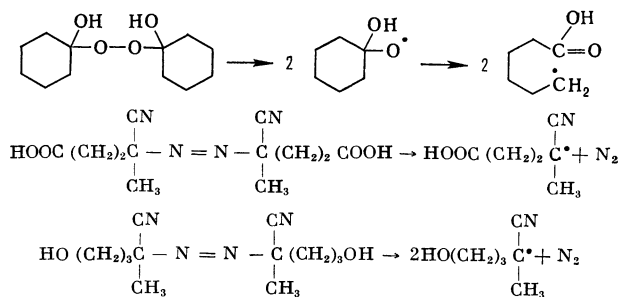
Получение

Процессы получения О. обычно наз. олигомеризацией. Большинство методов синтеза О. основано на реакциях ограничения роста макромолекул в процессах полимеризации и поликонденсации. Кроме того, О. получают деструкцией высокомолекулярных полимеров в контролируемых условиях. Для синтеза монодисперсных О. разработаны специфич. методы, осуществляемые ступенчато с выделением продуктов реакции на каждой стадии.

Полимеризационные методы. Полимеризация с образованием О. м. б. осуществлена по радикальному, ионному и анионно-координационному механизмам. Мол. массу образующегося продукта регулируют введением агентов передачи цепи или изменением концентрации инициатора (катализатора). Олигомеризация, осуществляемая в присутствии передатчиков цепи (телогенов), определяющих природу концевых групп, наз. теломеризацией.

При иницировании радикальной полимеризации виниловых мономеров фрагменты инициатора входят в макромолекулу в виде концевых группировок.

О. с концевыми функциональными группировками получают при использовании в качестве инициаторов соединений, распадающихся на радикалы, каждый из *k*-рых содержит еще и реакционноспособную функциональную группу, напр.:



В случае олигомеризации мономеров, для *k*-рых обрыв цепи осуществляется в основном за счет рекомбинации растущих радикалов (скорости реакций передачи цепи на мономер и растворитель незначительны), образуются О. с функциональными группами на обоих концах молекулы. Этим методом были получены α, ω -диокси-, α, ω -дикарбокситерминальные олигостирола ($n = 12-190$), олигоакрилонитрилов ($n = 13-95$), олигобутадие- α, ω ($n = 30-150$) и др. При олигомеризации мономеров, для *k*-рых характерен обрыв цепи диспропорционированием растущих радикалов, образуется смесь моно- и бифункциональных О. Природа одной из функциональных групп определяется типом используемого инициатора, вторая концевая группа у бифункционального О. является двойной связью.

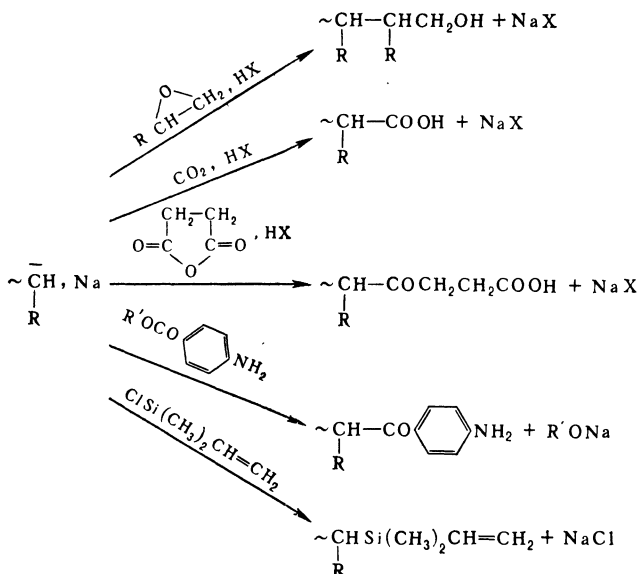
При катионной олигомеризации олефинов на катализаторах Фриделя — Крафта и сильных *k*-тах образуются О. со степенью полимеризации от нескольких единиц до нескольких десятков единиц. Ограничение роста цепи макромолекулы в этом случае связано с относительно высокой скоростью передачи цепи на мономер по сравнению со скоростью роста. Вследствие нестабильности и высокой реакционной способности первичного карбокатиона значительное развитие получают вторичные реакции (изомеризация и перенос катиона), в результате чего образуются О. низкой мол. массы и чрезвычайно разветвленной структуры. Широко известным примером реакции такого типа является получение синтетич. моторных топлив и смазочных масел олигомеризацией этилена и α -олефинов с применением в качестве катализаторов AlCl_3 , BF_3 , а также серной и фосфорной *k*-т.

Анионно-координационная олигомеризация используется для получения олигомерных олефинов (этилена, пропилена, α -бутилена, изобутилена и др.). О. с мол. массой до 3000—5000 синтезируют, осуществляя олигомеризацию в присутствии агентов передачи цепи — водорода или галогенсодержащих алифатических или ациклич. углеводородов. С увеличением парциального давления водорода мол. масса олигоолефинов уменьшается. При олигомеризации этилена на системе $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ при давлении водорода 5—10 Mn/m^2 (50—100 kg/cm^2) образуется высококристаллический низкотемпературный изотактический олигоэтилен с молекулярной массой ~ 1000 .

Пропилен и высшие олефины более чувствительны к добавкам водорода. Низкомолекулярные олигопропилены от жидких масел до восков образуются при давлении водорода 0,25—0,30 Mn/m^2 (2,5—3 kg/cm^2). Природа катализатора оказывает существенное влияние на мол. массу олиго- α -олефинов. На системе $\text{TiCl}_4 - \text{Cl}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ при прочих равных условиях образуются более низкомолекулярные О., чем на системе $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

При олигомеризации в р-ре галогенсодержащих растворителей мол. масса О. тем ниже, чем более активным агентом передачи цепи является растворитель. С повышением темп-ры процесса мол. масса О. уменьшается и повышается степень его ненасыщенности. Олигомерные олефины представляют собой вязкие жидкости, воскоподобные или низкоплавкие кристаллич. вещества, хорошо растворимые во многих органич. растворителях.

Ряд особенностей анионной полимеризации, протекающей с образованием «живых» цепей (безобрывность процесса, протекание реакции до полного исчерпания мономера, легкость регулирования мол. массы, высокая реакционная способность растущих макроанионов), позволяет широко использовать эту реакцию для целенаправленного получения О. с узким молекулярно-массовым распределением (см. *Живущие полимеры*). Реакционноспособные О. получают обработкой «живых» цепей соответствующими реагентами, обеспечивающими введение заданных концевых группировок, напр.:

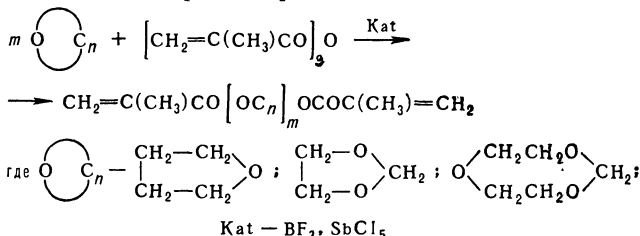


Анионной олигомеризацией получены различные α,ω -производные олигостирола, олигобутадиена, олигоизопрена и др. О. и их гидрированные аналоги.

Широко распространенный способ получения гетероцепных О.— олигомеризация гетероциклов (циклич. окисей, тиоокисей, лактамов, иминов, силосанов и др.). Так, анионной олигомеризацией окисей этилена, пропилена или их смесей получают олигогликоли с мол. массой от 300 до 8000, известные под фирменными названиями «карвоакс», «плюроник» и «тетроник». Олигомеризацией ϵ -капролактона или его смеси с метил- ϵ -капролактоном в присутствии этилен- или диэтиленгликоля под действием щелочей синтезируют олигоэфирдиолы, используемые в производстве термо- и водостойкого полиуретанового волокна.

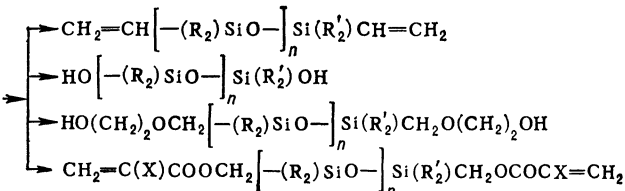
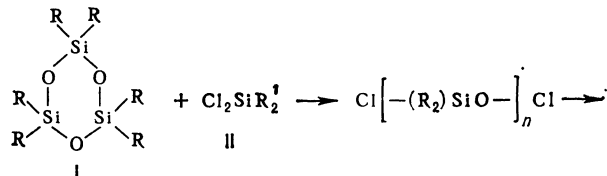
Реакционноспособные О. часто получают катионной полимеризацией гетероциклич. мономеров в присутствии регуляторов мол. массы — агентов передачи цепи (вода, гликоли, органич. к-ты, их ангидриды, эфиры и др.). Этим способом получают олигогликоли на основе окисей этилена, пропилена, тетрагидрофурана и их смесей, олигоацетали на основе этиленгликольформала, диэтиленгликольформала, пропиленгликольформала и др. Регулируемой полимеризацией гетероциклов в присутствии непредельных соединений, способных

генерировать карбокатион и не претерпевающих в условиях реакции каких-либо изменений, связанных с двойными связями, получают полимеризационноспособные олигомеры, напр.:



Катионной олигомеризацией тетрагидрофурана, 1,3-диоксолана и 1,3,6-триоксокана в присутствии метакрилового ангидрида получены α,ω -диметакриловые производные олиготетраметилентликолей, олигоэтилен- и олигодизетиленгликольформалей с мол. массой от 500 до 10 000.

Олигомеризацией низкомолекулярных циклич. олигосилоксанов в присутствии дигалогеналкилсиланов получают линейные α,ω -дигалогенолигосилоксаны. Путем взаимодействия последних с соответствующими реагентами синтезируют олигосилоксаны с различными концевыми группами:



Мол. масса О. возрастает с увеличением молярного соотношения I : II.

Поликонденсационные методы. В процессе поликонденсации регулирование мол. массы образующихся продуктов можно осуществлять след. способами: 1) прекращением реакции при низких степенях превращения; этот принцип получения различных О. широко используется при производстве таких крупнотоннажных продуктов, как феноло-формальдегидные, карбамидные, эпоксидные, алкидные и др. смолы; 2) использованием избытка одного из компонентов; по этому способу получают олигоэфирдиолы с мол. массой 1000—3000, применяемые в производстве полиуретанов, а также непредельные олигоэфиры с мол. массой от 600 до 5000, нашедшие широкое применение в качестве компонентов связующего для стеклопластиков; 3) введением в реакционную смесь монофункциональных групп одного типа; в качестве примера можно привести синтез олигоэфиракрилатов, осуществляемый конденсацией двухосновных к-т с гликолями в присутствии телогена — акриловой к-ты.

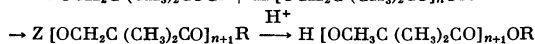
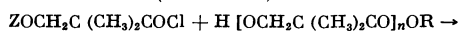
Деструктивные методы. Одним из методов синтеза О. является деструкция высокополимеров. Напр., озонотомом полиизобутилена (мол. м. 80 000), содержащего 2% (молярная концентрация) изопреновых остатков в положении 1,4, получен α,ω -олигоизобутилендиол с мол. м. 2850, что отвечает средней мол. массе

отрезков цепи, находящихся между изопреновыми остатками. Олигосульфиды с мол. массой от 600 до 800 получают обработкой высокомолекулярных полисульфидов неорганич. моносульфидами, бутилмеркаптаном, меркаптоэтанолом и др. соединениями, вызывающими расщепление дисульфидных связей.

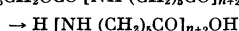
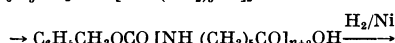
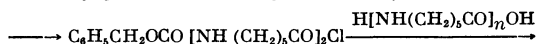
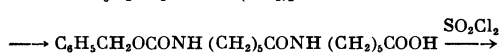
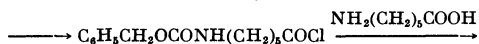
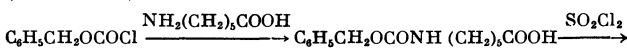
Ступенчатый синтез. О., полученные по всем описанным выше методам, представляют собой смесь гомологов. Для получения химически индивидуальных О. разработаны специальные методы, основанные на ступенчатом проведении процесса с выделением продуктов реакции на каждой стадии. Молекулярная однородность таких О. доказана методами тонкослойной хроматографии, бумажного электрофореза или гель-хроматографии. Ниже рассмотрены три различных варианта ступенчатого синтеза.

1. Ступенчатая конденсация дифункционального соединения с др. дифункциональным реагентом, одна из функциональных групп к-рого блокирована. Для осуществления каждой последующей стадии блокирующую группу удаляют, восстанавливая функциональность. Так, синтез олигоэтилентерефталата с $n = 1-5$ осуществлен взаимодействием диолов с эфирхлорангидридом терефталевой к-ты или же монопроизводного диола с хлорангидридом терефталевой к-ты.

Блокированием одной из функциональных групп оксикислот, аминокислот и др. бифункциональных соединений были получены соответствующие О. Напр., олигооксипивалаты ($n = 1-8$)

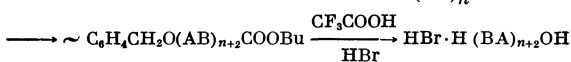
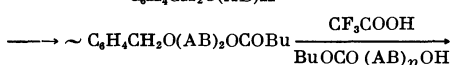
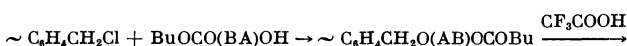


где Z — блокирующая группа, олигокапроамиды ($n = 2-10$)



олигоаланины ($n = 2,3,5,10$), олиго-γ-метил-L-глутаматы ($n = 2-9$), олигодитил-L-аспарагинаты ($n = 2-7,11,14$), а также смешанные олигопептиды с заданным чередованием остатков аминокислот (о ступенчатом синтезе олигопептидов см. *Полипептиды*).

2. Исключительно плодотворным является ступенчатый синтез олигомеров на полимерах-носителях, разработанный сначала для нерастворимых сетчатых полимеров, а затем модифицированный для линейных растворимых полимеров. По этому способу можно получать монодисперсные олигомеры с высокими степенями полимеризации. В качестве полимера-носителя часто используют хлорметилированный полистирол. Синтез олигоамидов проводится согласно схеме:

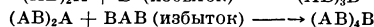
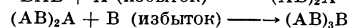
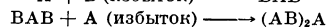
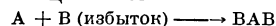


где Bu = *tert*-C₄H₉-, V = -NH(CH₂)_nNH-,

A = -OC(CH₂)₄CO-

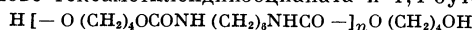
Этим методом были синтезированы олигогексаметилендиамид ($n = 2,3,4,5,10$), олигоундеканамид ($n = 2,3,4,5,10$), олигокапроамид ($n = 2-25$) и ряд др. олигоамидов и олигопептидов.

3. Т. наз. метод удвоения (дубликации) заключается в поэтапном взаимодействии бифункциональных соединений, одно из к-рых взято в большом избытке (до 200-кратного), что исключает развитие реакции роста цепи. Метод применим лишь для необратимых полиреакций, напр. для получения олигоуретанов из диолов и диизоцианатов:



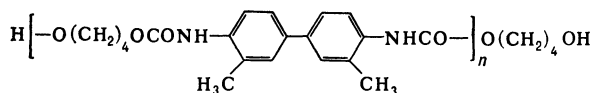
где A — диол, B — диизоцианат.

Этим методом были синтезированы диололигоуретаны на основе гексаметилендиизоцианата и 1,4-бутандиола



где $n = 1-7,9$, на основе диэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата

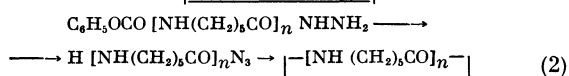
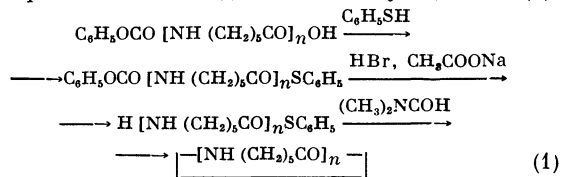
$\text{H}[-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}-]_n\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$
где $n = 1-5,7,15$, и на основе бутандиола-1,4 и *o*-анилидиндиизоцианата



где $n = 1-3,7,15$.

Получение циклоолигомеров. Циклоолигомеры — макроцикл. олигомерные соединения, содержащие два или более повторяющихся мономерных звеньев. Эти соединения часто образуются в результате протекания побочных процессов при получении высокомолекулярных полимеров методами полимеризации или поликонденсации. Циклоолигокапроамид с $n = 2-8$ и циклоолигоундеканамид с $n = 2,3$ выделены методом гель-хроматографии из полиамида-6 и полиамида-11 соответственно. Циклич. тример метакрилонитрила и циклич. тетрамер оксациклубутана обнаружены в продуктах анионной олигомеризации метакрилонитрила и катионной полимеризации оксациклубутана. Циклич. три-, тетра- и пентамеры выделены из полиэтилентерефталата, циклоолигомеры с $n = 2-9$ — из продуктов гидролитич. поликонденсации дихлорсиланов (см. *Кремнийорганические полимеры*) и т. д.

Целенаправленный синтез циклоолигомеров осуществляют циклизацией соответствующих линейных олигомеров в сильно разб. р-рах (1-2%-ных). Напр., циклич. олигоамиды получают циклизацией тиоэфиров (1) или разложением азидов соответствующих к-т (2):



Циклоолигомеры под различными воздействиями могут превращаться в высокомолекулярные соединения.

Применение

Одна из наиболее важных областей применения О. — производство полимерных изделий и материалов. Использование реакционноспособных О. в этой области создает ряд преимуществ по сравнению с техноло-

гией производства полимерных изделий и материалов, основанной на переработке высокомолекулярных полимеров: 1) процессы получения высокомолекулярного полимера и изготовления из него изделия можно осуществлять в одну операцию, 2) жидкие или легкоплавкие О., обладающие высокой текучестью в жидком состоянии, превращаются в полимерные изделия любого размера и формы в сравнительно мягких условиях без применения высоких давлений, темп-р и растворителей; 3) процесс получения высокомолекулярных соединений из О. сопровождается значительно меньшими тепловыми эффектами и усадками, чем при полимеризации мономера (т. к. в последнем процессе число элементарных актов присоединения значительно больше), что позволяет форсировать скорость перехода жидкость — твердый полимер и создавать высокопроизводительные процессы изготовления изделий без применения сложной технологич. оборудования. Особый интерес с этой точки зрения представляют полимеризационноспособные О., отверждающиеся без выделения побочных продуктов (в случае поликонденсационных процессов обычно необходимо отводить побочные продукты реакции).

Отличительной особенностью высокомолекулярных полимеров, полученных из О. с концевыми реакционноспособными группами, является регулярность строения. При этом величина блоков, ответвлений и межузловых цепей соответственно линейных, разветвленных или сетчатых полимеров определяется мол. массой исходных продуктов. О. со случайным расположением реакционноспособных групп или полифункциональные О. образуют нерегулярные разветвленные и сетчатые полимеры со статистич. распределением ответвлений и сшивок.

Из большого числа различных реакционноспособных О., нашедших широкое применение в различных отраслях пром-сти, можно упомянуть эпоксидные, фенолоформальдегидные, алкидные, карбамидные и др. смолы, применяемые для производства слоистых материалов, пенопластов, лаков, клеев, компаундов, для обработки тканей, бумаги, в производстве древесноволокнистых материалов, для модификации др. полимеров и т. д.; олигоалкиленгликоли на основе этилен-, пропиленоксидов, тетрагидрофурана и их смесей (см. *Окисей органических полимеров*), олигоэфирдиолы на основе гликолей и двухосновных к-т, используемые для получения уретановых каучуков, непололиуретанов и др.; полиэфирные смолы (см. *Полиалкиленгликольмалеинаты* и *полиалкиленгликольфумараты*); олигоэфиракрилаты и др. ненасыщенные олигоэфиры, применяемые в производстве стеклопластиков, лаков и эмалей, литьевых и пропиточных компаундов и др.; *жидкие каучуки*, используемые в качестве компонентов электроизоляционных лаков, герметизирующих и виброгасящих материалов, для гуммирования тканей и др.

Продукты радикальной и ионной теломеризации этилена и др. олефинов используются как исходное сырье в производстве разнообразных органич. веществ; продукты катионной олигомеризации олефинов применяются в качестве синтетич. моторных топлив и смазочных масел. Полиэтиленовые воски, получаемые олигомеризацией этилена в присутствии водорода, галогеналканов и др. регуляторов мол. массы, используются для гидрофобизации бумаги, картона, как компоненты полировальных паст, наполнители резин и др. О. тетрафторэтилена и трифторхлорэтилена применяются как высококипящие масла, термостойкие теплоносители, жидкости для гидроприводов, пластификаторы для высокомолекулярных полимеров и пр. О. на основе окисей олефинов и их смесей нашли широкое применение в качестве неионогенных *поверхностно-активных веществ*, вспомогательных веществ в текстильной пром-сти, смазочных материалов и др. Оли-

гозиеленимины используют для увеличения окрашиваемости и придания гидрофильности тканям, бумаге, пластикам и др.

Олигомерные вещества играют немаловажную роль в природе. Напр., окситонин (гормон задней доли гипофиза) представляет собой нонапептид: грамицидин С — это циклодекапептид; многочисленные бактерии вырабатывают антибиотики, являющиеся циклолигопептидами; из плазматич. глобулина выделены нонапептидбрадикинин и декапептид — каллидин III.

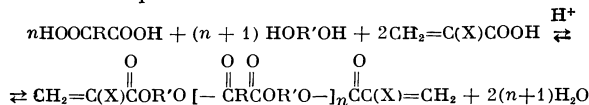
Лит.: Цан [Г.], Глайтсман [Дж.], Хим. и технол. полимеров, № 5, 46 (1964); Heidemann G., в кн.: Encyclopedia of polymer science and technology, v. 9, N. Y.—[a.o.], 1968, p. 485; Берлин А. А., Матвеева Н. Г., в кн.: Успехи химии и физики полимеров, М., 1970; Путида Э., Синохара И., Хим. и технол. полимеров, № 10, 16 (1965); Энтелис С. Г., Евреинов В. В., Кузаев А. И., в сб.: Успехи химии и физики полимеров, М., 1973.

Н. Г. Матвеева, А. А. Берлин.

ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТЫ, олигоэфиракрилаты (oligoester acrylates, Oligoesterakrylate, oligoesteracrylates) — олигомерные сложные и простые эфиры с концевыми или регулярно чередующимися акриловыми (метакриловыми, хлоракриловыми и др.) группами.

Получение. О., при синтезе к-рых образуются сложные эфирные группы, получают в пром-сти обратной конденсационной теломеризацией. Метод основан на введении в конденсацию наряду с ди- или полифункциональными реагентами (спиртами и карбоновыми к-тами) регуляторов роста цепи — телогенов. Последние содержат группу, принимающую участие в конденсации, а также полимеризационноспособную группу, не участвующую в конденсации; телогенами служат к-ты акрилового ряда и их моноэфиры с диоксисоединениями.

Образующаяся при полиэстерификации вода удаляется из сферы реакции азестропной отгонкой с применением растворителя, что обуславливает сдвиг равновесия в сторону образования О. Ниже приведена схема конденсационной теломеризации для дифункциональных реагентов:



где R и R' — алкильные или арильные двухвалентные радикалы; X = H, CH₃, Hal, CN и др.

Средняя степень (\bar{n}) полимеризации О. зависит от концентрации исходных компонентов, но определяется гл. обр. соотношением:

$$\bar{n} = \frac{2[L]}{[B]} \cdot \frac{k_1}{k_2}$$

где [L] и [B] — число молей соответственно двухосновной и одноосновной к-т; k₁ — константа скорости роста цепи при реакции дифункциональных мономеров; k₂ — константа скорости обрыва цепи при реакции с монофункциональным соединением (телогеном).

Для получения О. с $\bar{n} = 1$ при функциональности гликоля (или полиола) F > 2 исходные компоненты должны быть взяты в соотношении:

$$[L] : [D] : [B] = n : (n+1) : 2(F-1)$$

где [D] — число молей гликоля (или полиола). При получении более высокомолекулярных теломеров и F > 2 компоненты реакции берутся в соотношении:

$$[L] : [D] : [B] = n : (n+1) : [n(F-2) + F]$$

Исходными соединениями для синтеза О. служат: 1) гликоли, полиолы или двухатомные фенолы (напр., моно-ди- и триэтиленгликоли, 1,3-пропиленгликоли, 1,4-бутиленгликоли, 1,6-гексаметиленгликоль, триметилпропан, глицерин, пентаэритрит, ксилит, дифенилолпропан, фенолфталин);

2) алифатич. дикарбоновые насыщенные к-ты с числом метиленовых групп в цепи 2—8 (в том числе содержащие сульфидные и сульфоновые группы), а также ароматич. двух- или полиосновные к-ты либо их ангидриды (напр., изофталевая, терефталевая, тримеллитовая к-ты, фталевый ангидрид);

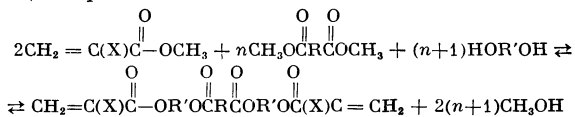
3) α, β -ненасыщенные монокарбоновые к-ты акрилового ряда (чаще всего метакриловая или акриловая к-та). Для синтеза О. с ограниченной горючестью и рядом др. специфич. свойств используют галогенсодержащие компоненты.

Процесс осуществляют в среде инертных растворителей (ароматич. углеводородов, хлорпроизводных ароматич. или алифатич. углеводородов) при 80—140 °C и интенсивном перемешивании в присутствии в качестве катализаторов минеральных к-т или органич. сульфокислот (бензолсульфокислоты, *n*-толуолсульфокислоты, α -нафталинсульфокислоты или др.), а также нек-рых типов *катионообменных смол* (напр., марок КУ-2, КУ-8). Весьма перспективны полисульфобензиленихиноны — катализаторы гетерогенного типа, к-рые являются также ингибиторами полимеризации образующегося О. и телогена. При использовании др. катализаторов в реакционную смесь дополнительно вводят ингибитор (гидрохинон, бензохинон, метиленовый синий и др.).

Технологич. процесс включает стадии: конденсационной теломеризации, нейтрализации и промывки *p*-ра полученного О., отгонки растворителя.

Выход в зависимости от природы исходных соединений и вязкости О. обычно составляет 65—75%.

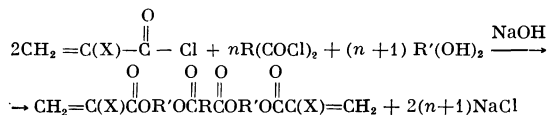
Принцип конденсационной теломеризации может быть использован для получения О. перэтерификацией, напр.:



Образующийся метанол отгоняют вместе с инертным растворителем. Достоинства метода — возможность использования в качестве телогена метилметакрилата, проведение процесса при более низкой темп-ре и за более короткий срок, чем этерификацию, более светлая окраска получаемых О. Недостатки — возможность миграции водорода гидроксильной группы к ненасыщенной группе О. с образованием соединений, не способных к дальнейшей полимеризации. Промышленное применение метода лимитировано дефицитностью метиловых эфиров дикарбоновых к-т.

О. могут быть получены также методами необратимой конденсационной теломеризации:

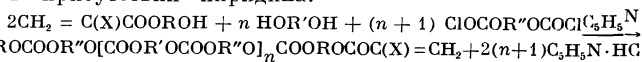
а) *Межфазной поликонденсацией*; реакцию проводят между хлорангидридами двух- и моноосновной к-т, растворенными в гидрофобном органич. растворителе, и водным, чаще всего щелочным, *p*-ром бисфенола или гликоля:



Этот метод особенно целесообразен, когда применение азеотропного метода затруднено, напр. вследствие плохой растворимости или малой реакционной способности исходных веществ.

б) Низкотемпературной теломеризацией в *p*-ре органич. растворителей в присутствии акцепторов выделяющегося HCl (органич. оснований). Этот метод использован для получения олигокарбонатакрилатов — аналогов О., содержащих карбонатные группы. Реакцию

осуществляют между ди- или полиоксисоединениями, их хлоругольными эфирами и моноэфирами диоксисоединений и к-т акрилового ряда; темп-ра начала реакции от —8 до —5 °C, среда — низшие хлоралканы, в присутствии пиридина:



(R, R', R'' — алкильные или арильные радикалы;

X = H, CH₃; \bar{n} = 0 или целое число > 1).

Этим же методом при использовании хлорангидрида алкилфосфиновой к-ты получают фосфорсодержащие О., при отверждении к-рых образуются самозатухающие полимеры.

О., при синтезе к-рых образуются простые эфиры *n*-группы, получают регулируемой катионной теломеризацией циклич. мономеров (напр., тетрагидрофурана, диоксолана, 1,3,6-триоксакана). В качестве телогенов используют метакриловый ангидрид, акриловые к-ты, их хлорангидриды или диэфиры, а также различные аллиловые производные; катализаторами служат протонные к-ты или к-ты Льюиса.

Варируя соотношение между количествами мономера, телогена и катализатора, удается получить О. заданной мол. массы (5000—15 000) — α, ω -диметакриловые эфиры олиготетраметилглицеролей, а также олигоэтилен- и диэтиленгликольформалией общей ф-лы



где R — упомянутые выше двухвалентные радикалы.

Строение и свойства. О. могут быть линейными (из бифункциональных исходных компонентов) или разветвленными (из три- или полифункциональных соединений). Промышленные О. могут характеризоваться небольшими кислотными числами (0,5—5,0), обусловленными природой катализатора, темп-рой и присутствием влаги; значения этих чисел в нек-рых случаях могут возрастать при хранении из-за гидролиза образующихся нестойких сульфозэфиров гликолей. Выделяющаяся к-та, по-видимому, может катализировать гидролиз О., для предотвращения к-рого вводят стабилизирующие добавки, напр. эпоксидные смолы в количестве 0,5—1,0% (по массе), не ухудшающие физико-механич. свойства полимеров.

О. — бесцветные прозрачные нелетучие жидкости различной вязкости [(50—8000) · 10⁻⁶ м²/сек, или 50—8000 ссм] или твердые бесцветные кристаллич. продукты; мол. масса 300—5000; плотность 1,08—1,30 г/см³ (20 °C); n_D^{20} 1,4600—1,5480. О., синтезированные из низших алифатич. или ароматич. *o*-дикарбоновых к-т и гликолей (или полиолов) — вязкие жидкости, не перегоняющиеся под высоким вакуумом. О. на основе себациновой к-ты и различных гликолей — легкоплавкие кристаллич. продукты (т. пл. 33—40 °C). Темп-ра плавления О. на основе ароматич. *m*- или *p*-дикарбоновых к-т и бисфенолов составляет 150—180 °C; у О. на основе тиодивалериановой к-ты, содержащей сульфидную группу, темп-ра плавления ниже, а на основе сульфондивалериановой к-ты, содержащей сульфогруппу — SO₂—, выше, чем у О. на основе себациновой к-ты.

Большинство О. с $\bar{n} < 4$ хорошо растворяется в спирте, ацетоне, эфире, ароматич. углеводородах, хлорбензоле, тетрагидрофуране, дихлорэтано, хлороформе и др. органич. растворителях, а также в мономерах винилового и аллилового типа и не растворяется в воде. Нек-рые свойства О. приведены в табл. 1.

О., синтезированные азеотропной конденсационной теломеризацией, не являются монодисперсными соединениями, т. к. в ходе процесса из-за различия скоростей взаимодействия компонентов наряду с целевым О. образуются его ближайшие гомологи, различающиеся

Таблица 1. Физико-химические свойства наиболее распространенных олигоэфиракрилатов

Исходные компоненты	Средняя степень полимеризации	Условное обозначение	Средняя мол. масса		Плотность при 20 °С, г/см³	Показатель преломления n_D^{20}	Эфирное число***		Бромное число***		Вязкость** при 20 °С, м²/сек
			найде-но	вычис-лено			найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	
Фталевый ангидрид, триэтиленгликоль, метакриловая к-та	1	МГФ-9	540,0	566,0	1,165	1,4891	392,9	395,5	60,0	56,5	(100—150)·10 ⁻⁶
Фталевый ангидрид, диэтиленгликоль, метакриловая к-та	2	МДФ-1 МДФ-2	492 728	478 714	1,165 1,2130	1,4930 1,5150	466,6 466,5	469,6 470,0	67,6 43,2	66,8 44,8	(40—80)·10 ⁻⁶ (800—900)·10 ⁻⁶
Фталевый ангидрид, этиленгликоль, метакриловая к-та	1	МЭФ-1	360	390	1,180	1,500	570,0	575,0	81,6	81,9	(20—60)·10 ⁻⁶
Фталевый ангидрид, пентаэритрит, метакриловая к-та	1	МБФ-1	430	446,5	1,135	1,4940	499,2	502,7	70,3	71,6	(100—130)·10 ⁻⁶
Фталевый ангидрид, глицерин, метакриловая к-та	1	7-3	740	810	1,2090	1,5092	515,0	553,0	107,0	118,0	
Фталевый ангидрид, ксилит, метакриловая к-та	1	ТМГФ-11	591	586	1,1800	1,4890	550,0	573,0	82,0	122,8	(3000—5000)·10 ⁻⁶
Адипиновая к-та, пентаэритрит, метакриловая к-та	1	МКФ-1	623,0	670,6	1,2600	1,5070	482,0	501,2	82,7	95,7	(5000)·10 ⁻⁶
Себадиновая к-та, 1,4-бутдиленгликоль, метакриловая к-та	2	7-20	1150	1170	1,2190	1,4924	540	574	90,0	109,0	*****
Тиодивалериановая к-та, диэтиленгликоль, метакриловая к-та	1	МБС-1	474,0	482,5	1,0215 (при 50 °С)	1,4953	458,8	465,6	58,0	66,4	****
Триэтиленгликоль, метакриловая к-та	1	МДТВ-1	509	546,7	1,1250	1,4850	406,4	410,5	—	—	—
Триэтиленгликоль, метакриловая к-та	—	ТГМ-3*	281	286,3	1,0922	1,4621	296,0	391,0	112,6	112,0	(10—30)·10 ⁻⁶

* Продукт представляет собой тетрафункциональный мономер — диметакрилат триэтиленгликоля. ** 1 м²/сек=10⁶ сст. *** По средней формуле. **** Твердое вещество, т. пл. 33—40 °С. ***** Вязкость 18 500 мн·сек/м², или сн (при 50 °С).

на 1—4 звена. Фракционный состав О. зависит также от природы гидроксилсодержащего компонента, обуславливающей способность его к различным полиреакциям.

О. способны полимеризоваться и сополимеризоваться (т. е. отверждаться) с образованием неплавких и нерастворимых полимеров пространственно-сетчатой структуры.

Физико-химич., термомеханич., диэлектрич. и др. свойства шитых полимеров на основе О. в основном определяются степенью полимеризации, физич. структурой полимера, химич. природой макромолекул, природой и величиной поперечных «сшивающих» групп, а также концентрацией мостичных связей (степенью сшивания). С увеличением длины и гибкости О. снижаются темп-ра стеклования, модуль упругости и твердость полимера, возрастают прочность к динамич. нагрузкам, адгезия, диэлектрич. потери, теплопроводность и равновесное набухание. Зависимость прочности при растяжении и статич. изгибе от длины и гибкости О. носит экстремальный характер, обусловленный степенью сшивания полимера. С увеличением функциональности О. увеличиваются термостойкость, твердость и теплостойкость полимера, несколько снижаются уд. ударная вязкость и прочностные свойства. Введение в молекулу О. ароматич. ядер (особенно

содержащих заместитель в мета-положении), замена метакриловых групп на акриловые, алкиленоксидных групп на метиленовые и особенно сульфидные приводит к образованию теплостойких и прочных полимеров. Нек-рые свойства отвержденных О. приведены в табл. 2.

Плотность приведенных в табл. 2 отвержденных О. составляет 1,23—1,35 г/см³ (20 °С); уд. объемное электрич. сопротивление 1,5·10¹⁴—1,0·10¹⁵, тангенс угла диэлектрич. потерь при 1 Мгц 0,014—0,035, диэлектрич. проницаемость при 1 Мгц 3,0—4,5, водопоглощение за 30 сут 0,35—6,5%.

О. способны сополимеризоваться друг с другом, а также с большим числом ди- и полифункциональных мономеров и олигомеров (напр., с полиэфирными эпоксидными и глифталевыми смолами, непредельными кремнийорганич. соединениями). О. хорошо совмещаются с различными высокомолекулярными соединениями (эфирами целлюлозы, поливинилхлоридом, полиакрилатами, синтетич. каучуками и др.), образуя материалы, обладающие ценными свойствами.

Путем совмещения и сополимеризации О. с высокомолекулярными соединениями осуществляют модификацию технологич. и физико-механич. свойств последних. В этом случае О. служит «реакционным пластификатором», облегчающим переработку термопластов

Таблица 2. Свойства отвержденных олигоэфиракрилатов *

Показатели	МЭФ-1	МДФ-1	МДФ-2	МБФ-1	МГФ-9	МБС-1	МКФ-1	ТГМ-3
Прочность, Мн/м² (кгс/см²)								
при растяжении	60 (600)	62 (620)	86 (860)	—	47 (470)	11 (110)	—	40 (400)
при статич. изгибе	86 (860)	11,5 (1150)	16 (1600)	84,5 (845)	68 (680)	20 (200)	74 (740)	—
Относительное удлинение, %	1,5	12,0	15,0	—	—	—	—	2,8
Ударная вязкость, кдж/м² (кгс·см/см²)	27	50	100	35	90	95	19	50
Твердость по Бринеллю, Мн/м² (кгс/мм²)	200 (20)	135 (13,5)	86 (8,6)	128 (12,8)	19 (1,9)	9 (0,9)	269 (26,9)	181 (18,1)
Модуль упругости, Мн/м² (кгс/мм²)	—	3300 (330)	—	2900 (290)	750 (75)	—	—	—

* Состав О. приведен в табл. 1.

и способным в процессе формирования изделия превращаться в сетчатый полимер, химически или физически связанный с исходным полимером. При этом пространственно-сетчатый привитой сополимер образуется в том случае, когда в линейном модифицируемом полимере имеются реакционные группы или атомы, участвующие в передаче цепи при переработке. В противном случае осуществляется захват (иммобилизация) линейного полимера пространственной сеткой отвержденного О. с образованием трехмерных клатратных («змейка в клетке») полимеров, сочетающих свойства, присущие линейному полимеру и сетчатому полимеру О.

Отверждение и применение. Использование О., как и др. реакционноспособных олигомеров, создает ряд преимуществ и, в частности, возможность совмещения в одной операции процессов полимеризации и изготовления изделий. В технике отверждение достигается путем радикальной полимеризации или сополимеризации О. Переход от жидкого олигоэфиракрилата к пространственно-сетчатому полимеру наблюдается при очень малых степенях превращения (0,25—1%) и сопровождается скачкообразным нарастанием вязкости и потерей текучести. Элементарные реакции протекают в диффузионной области. Начальная скорость полимеризации в изотермич. условиях зависит от физич. свойств О., гл. обр. от вязкости и способности молекул О. к ассоциации. С увеличением глубины полимеризации скорость определяется плотностью пространственной сетки и гибкостью ее межузловых цепей; плотность и гибкость, в свою очередь, зависят гл. обр. от размера молекул и природы исходного О.

После достижения максимальной скорости наблюдается резкое автоторможение полимеризации, обусловленное уменьшением подвижности молекул, содержащих двойные связи. Предельная степень превращения, при к-рой начинается автоторможение, различна для различных типов О., причем наблюдается корреляция предельной степени превращения с физич. свойствами олигомера. Так, с увеличением длины и гибкости молекул О., обусловленной присутствием групп (напр., О или S), обладающих низкими барьерами вращения, эффективная скорость полимеризации и предельная степень превращения увеличиваются. Увеличение функциональности О. приводит к значительному уменьшению эффективной скорости процесса при высоких степенях превращения. В случае О. с короткими и жесткими цепями предельная степень превращения при умеренных темп-рах характеризуется низкими значениями, возрастающими с повышением темп-ры (напр., при отверждении в адиабатич. условиях). Требуемая технологичность исходных композиций, а также необходимые эксплуатационные свойства полимерных материалов и изделий обычно достигаются путем сочетания различных марок О., а также О. с др. типами полимеризационноспособных олигомеров или мономеров. Отверждение О. в условиях переработки их в изделия обычно проводят в массе при атмосферном давлении; при этом побочные продукты реакции не образуются. Усадка О. уменьшается с увеличением длины молекулы О.; для различных типов О. объемная усадка при полимеризации составляет 4—10%.

Инициаторами отверждения при 50—120 °С (горячее отверждение) служат перекиси бензола и дикумила, дициклогексилпероксидкарбонат и др. Для отверждения при комнатных темп-рах (холодное отверждение) применяют бинарные иницирующие системы (напр., перекись бензоила + диметиланилин; гидроперекись кумола + нафтенаты или линолеаты кобальта). Для отверждения О., содержащих сульфидные группы, используют инициаторы неперекисного типа, напр. динитрил азодизомаляной к-ты. Отверждение О.

может быть также инициировано светом, излучением высокой энергии (γ -лучи, быстрые электроны) и катализаторами ионной полимеризации.

Весьма перспективен метод полимеризации в адиабатич. условиях, когда отверждение проводят при изменяющейся во времени темп-ре. Образующийся полимер находится в высокоэластич. состоянии, что создает благоприятные условия для роста и обрыва цепи, вследствие чего достигаются и более высокие степени превращения.

О. применяют как связующее в производстве стеклопластиков, защитных, отделочных и электроизоляционных лакокрасочных материалов, клеев для склеивания металлов и неметаллич. материалов, литьевых пластмасс, компаундов, полимербетонов для бесшовных покрытий полов и стен, а также печатных форм и анаэробных герметиков. Водные эмульсии О. можно использовать для пропитки волокнистых материалов или совмещать с латексами различных синтетических полимеров.

Впервые О. разработаны и освоены в промышленном масштабе в СССР.

Лит.: Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В., Полиэфиракрилаты, М., 1967; Берлин А. А., Корovin Л. П., Сумин И. Г., Высокомол. соед., 14 Б, № 6, 424 (1969); Раскина Л. П., Туровская Л. Н., Берлин А. А., Пласт. массы, № 12, 7 (1966); Берлин А. А. [и др.], ЖПХ, 42, в. 4, 973 (1969); ил же, там же, 42, в. 5, 990 (1969); Берлин А. А., Матвеева Н. Г., в сб.: Успехи химии и физики полимеров, М., 1970; Берлин А. А. [и др.], Высокомол. соед., 13 А, № 12, 2676 (1970).
А. А. Берлин, Т. Я. Кефели.

ОЛИФЫ (boiled oils, Firnisse, huiles cuites) — жидкие пленкообразующие вещества, получаемые на основе масел растительных или жирных алкидных смол. О. — прозрачные жидкости от желтого до вишневого цвета. Они хорошо смачивают металл. и деревянные поверхности, легко наносятся кистью или валиком и высыхают в тонком слое на воздухе, образуя мягкую эластичную пленку, нерастворимую в воде и в органич. растворителях. Высыхание слоя О. обусловлено полимеризацией масла, к-рая инициируется органич. гидроперекисями, образующимися при взаимодействии масла с кислородом воздуха. Для ускорения высыхания в состав О. вводят *сиккативы* — преимущественно линолеаты, резинаты или нафтенаты Pb, Mn, Co. Содержание в О. активных металлов составляет (в расчете на массу масла): Pb — 0,1—0,5%, Sn — 0,04—0,12%, Co — 0,01—0,10%. Некоторые О. содержат органические растворители (уайт-спирит, скипидар и др.), которые вводят для разбавления полимеризованных масел.

К О. предъявляют ряд общих требований: 1) полная прозрачность после отстаивания в течение 24 ч при 20 °С; отстой — не более 1% (по объему); 2) кислотное число в пределах 6—12 (при более высоких кислотных числах возможна желатинизация красок на основе О., обусловленная ее взаимодействием со щелочными пигментами); 3) отсутствие токсичных компонентов; 4) время высыхания «от пыли» и время полного высыхания (при 18—22 °С и относительной влажности воздуха 60—70%) — соответственно не более 12 и 24 ч (об определении времени высыхания см. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий). Кроме того, О. должны обеспечивать длительную (до нескольких лет) службу лакокрасочных покрытий на воздухе и внутри помещений в различных климатич. условиях. Цвет О. не должен резко влиять на цвет краски.

О. применяют для изготовления *масляных красок* (густотертых и готовых к употреблению для нанесения кистью), а также для разбавления масляных красок до рабочей вязкости при необходимости их нанесения не кистью, а др. способами, напр. распылением (см. также *Краски*). Кроме того, О. используют для поверхностной пропитки древесины перед ее окрашиванием масляными красками.

О. на основе растительных масел делят в зависимости от содержания в них масла на натуральные (100% масла), комбинированные (~70% масла и ~30% растворителей) и полунатуральные (50—55% масла и 45—50% растворителей). Алкидные О. подразделяют в зависимости от типа смолы на глифталевые, пентафталевые и ксифталевые.

Натуральные олифы. Эти О. готовят из высыхающего масла (чаще всего из льняного или конопляного), в к-рое добавляют сиккатив. Масло предварительно очищают от фосфатидов гидратацией или щелочной рафинацией. В зависимости от способа изготовления натуральные О. делят на окисленные (оксидированные) и полимеризованные.

При получении окисленной О. масло сначала быстро нагревают до 100 °С, а затем постепенно (в течение нескольких ч) до 150—160 °С. Процесс проводят при перемешивании и продувании воздуха. Сиккатив (2,5—4,5% от массы масла) вводят после удаления влаги из масла (прекращения пенообразования). При этом нагрев и продувание воздуха прекращают во избежание потемнения О.

Полимеризованную О. получают нагреванием масла при 140—150 °С с целью его обезвоживания и последующей частичной полимеризацией при 270—280 °С без продувания воздуха (сиккативы вводят при 220 °С).

Как окисленную, так и полимеризованную О. можно получать периодическим и непрерывным способами. Степень полимеризации масла при получении натуральных О. невысока. Охлажденную О. очищают центрифугированием или отстаиванием с последующей фильтрацией.

Натуральная О. может быть изготовлена и без нагревания (т. наз. «холодным смешением»). В этом случае к маслу добавляют 7—8% сиккатива в виде р-ра в летучем растворителе (уйат-спирите, скипидаре). Однако такая О. уступает по качеству продукту, полученному «горячим смешением», т. к. масло остается неполимеризованным, что ухудшает блеск и прочность пленки.

При хранении в открытой таре О. покрывается коркой линоксина (продукта окислительной полимеризации масла), нерастворимого в масле и препятствующего дальнейшему окислению О. Перед употреблением О. корку тщательно удаляют. В присутствии влаги О. мутнеет, поэтому ее нельзя хранить в открытой таре вне помещения или наливать во влажную тару. Помутнение О. возможно также при ее хранении ниже 0 °С вследствие выпадения сиккатива или вымораживания из масла глицеридов насыщенных жирных к-т. Вата и тряпки, пропитанные О., при хранении могут самовозгораться.

Нек-рые технич. требования к натуральной О. приведены ниже:

Плотность при 20 °С, г/см ³	
окисленная льняная	0,939—0,945
окисленная конопляная	0,930—0,940
полимеризованная	0,935
Кислотное число, не более	7
Число омыления, не менее	185
Содержание неомыляемых, %, не более	1
Иодное число, не менее	
окисленная льняная	160
окисленная конопляная	150
Содержание P ₂ O ₅ (в расчете на лецитин), %, не более	
окисленная	0,3
полимеризованная	0,2
Содержание золы, %, не более	
окисленная	0,4
полимеризованная	0,3

О. на основе конопляного масла темнее, чем льняная; поэтому первую не применяют для изготовления белой и светлых красок.

Несмотря на пригодность натуральных О. для всех указанных выше областей применения, потребление

этих О. сокращается вследствие их замены более экономичными О., содержащими меньше масла и образующими в ряде случаев лакокрасочные покрытия более высокого качества.

Комбинированные олифы. Такие О. представляют собой р-ры в уайт-спирите смесей окисленных масел с маслами, обезвоженными при 120—130 °С (табл. 1). Комбинированные О. изготовляют холодным смешением масел, сиккатива и растворителя. Кислотное число О. не более 10; вязкость по ВЗ-4 (20 °С) 22—42 сек (для О. марки К-3 — 12—25 сек). Комбинированные О. — полуфабрикаты лакокрасочной пром-сти, применяемые с целью экономии масел при изготовлении густотертых масляных красок.

Таблица 1. Состав масляной части нек-рых комбинированных олиф отечественного производства

Марка олифы	Тип масла	
	окисленное	обезвоженное
К-2	Полувсыхающее	Льняное или др. высыхающее
К-3	Всыхающее	Всыхающее
К-4	Полувсыхающее	Полувсыхающее
К-5	Всыхающее или полувсыхающее	Тунговое
К-6	Полувсыхающее	Тунговое

Полунатуральные олифы. Эти О. готовят на основе препарированных растительных масел с последующим введением в них сиккативов и растворителей — уайт-спирита, скипидара и др. Наиболее распространенные полунатуральные О. — оксоль и касторовая (табл. 2).

Таблица 2. Состав масляной части и нек-рые свойства полунатуральных и алкидных олиф

Марка олифы*	Состав масляной части	Вязкость по ВЗ-4 при 20 °С, сек	Кислотное число, не более
Оксоль В	Льняное Смесь льняного или конопляного (не менее 70%) и подсолнечного (не более 30%)	18—22	6
Оксоль СМ		19—23	6
Оксоль ПВ	Подсолнечное, соевое или рыжиковое Касторовое	19—25	8
Касторовая		7—10**	10
Алкидные олифы			
Глифталевая	Подсолнечное, рыжиковое или их смесь с льняным Касторовое	20—25	12
Пентафталевая ПФ-К		25—35	11
Пентафталевая ПФ-ПВ	Соевое, подсолнечное или рыжиковое Полувсыхающее	22—30	12
Ксифталевая		22—42	8

* Темп-ра вспышки касторовой О. не ниже 36 °С, остальных О. — не ниже 32 °С. ** Вязкость по Энглеру, °Е.

Оксоль — р-р глубоко окисленного высыхающего или полувсыхающего масла в уайт-спирите. При получении этой О. масло нагревают (140—160 °С) до образования продукта с вязкостью его 55%-ного р-ра в уайт-спирите 19—21 сек (по ВЗ-4 при 20 °С). Процесс проводят при продувании воздуха и перемешивании. После охлаждения ниже 120 °С масло вливают при перемешивании в 2/3 требуемого количества уайт-спирита, затем добавляют сиккатив и недостающее количество растворителя и продолжают перемешивание до полу-

чения однородного прозрачного продукта. Касторова я О. — р-р дегидратированного и затем полимеризованного (при 270—280 °С) касторового масла в уайт-спирите, содержащий сиккатив.

Краски, изготовленные на полунатуральной О., образуют после улетучивания растворителя более тонкие и менее долговечные пленки, чем краски на основе натуральной О. Полунатуральные О. не пригодны для изготовления густотертых масляных красок, т. к. вызывают их быстрое загустевание. Эти О. применяют только для разбавления красок, тертых на натуральной О., к-рыми окрашивают различные строительные деревянные или неотвечественные металлич. конструкции, оштукатуренные фасады и внутренние помещения зданий, и т. д. Оксоль В используют для наружных и внутренних работ, остальные О. этого типа — только для внутренних. Оксоль не применяют при получении красок для покрытия полов из-за низкой механической прочности образующихся покрытий.

Алкидные олифы. Эти О. представляют собой р-ры низковязких жирных алкидных смол (~60—65% масла) в уайт-спирите (см. табл. 2).

Глифталевою О. (50%-ный р-р) изготавливают нагреванием масла до 230—240 °С, его переэтерификацией глицерином (до образования продуктов, растворимых в этиловом спирте) и последующей этерификацией фталевым ангидридом при 240—250 °С. К полученной глифталевой смоле добавляют при перемешивании сиккатив и уайт-спирит. Предварительная термич. обработка масла при 275—285 °С или добавление к нему 10—15% тунгового масла способствуют уменьшению потерь фталевого ангидрида и улучшению качества покрытий на основе глифталевой О.

Пентафталевою О. (50%-ный р-р) изготавливают таким же образом, как и глифталевою; для переэтерификации масла применяют пентаэритрит. Преимущество этой О. перед глифталевой — большая скорость высыхания (<16 ч). Для приготовления ксифталевой О. (55%- или 70%-ный р-ры) применяют алкидные смолы, спиртовым компонентом к-рых служит ксилит. Эта О., высыхающая «от пыли» за 6 ч и полностью за 24 ч, имеет более темную окраску, чем др. алкидные О.

На изготовление алкидных О. расходуется меньше масла, чем при получении О. др. типов; покрытия на их основе (особенно пентафталевые) наиболее атмосферостойки и долговечны. Благодаря этому краски, содержащие алкидные О., пригодны как для внутренних, так и для наружных работ.

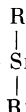
Лит.: Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, 2 изд., Л., 1955; Варламов В. С., Производство олиф и сиккативов, М., 1957; Киселев В. С., Абашина А. Ф., Производство лаков, олиф и красок, 2 изд., М., 1961; Справочник по лакокрасочным покрытиям в машиностроении, под ред. М. М. Гольдберга, 2 изд., М., 1974.

М. М. Гольдберг.

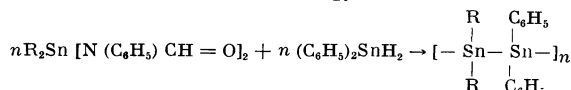
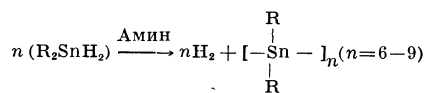
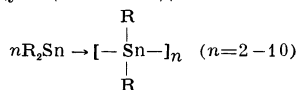
ОЛОВООРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ (organo-tin polymers, organozinnpolymere, polymères organoétains) — высокомолекулярные соединения, содержащие в основной или боковых цепях макромолекул атомы Sn.

Полимеры с атомом олова в основной цепи. Поли-

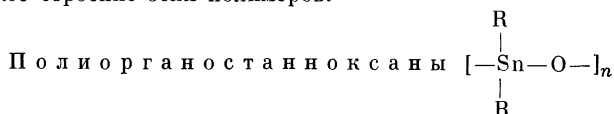
диалкил(арил)станнилены $[-\text{Sn}-]_n$, где



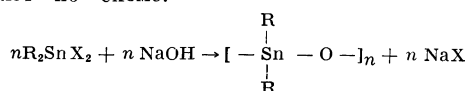
R и R' — алкил и арил (одинаковые или разные), м. б. получены следующими методами:



Полидиалкил(арил)станнилены — воскоподобные или жидкие полимеры низкой молекулярной массы, плохо растворимые в органических растворителях и нерастворимые в воде; легко разлагаются при действии O₂ и галогенов, а также при нагревании выше 200 °С. В некоторых исследованиях указывается на циклическое строение этих полимеров.

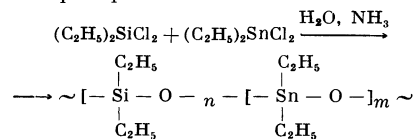


получают по схеме:

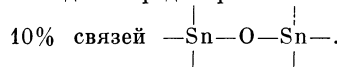


Эти полимеры — бесцветные твердые неплавкие вещества, нерастворимые в воде и органич. растворителях. Степень полимеризации их невелика ($n = 2-7$). Полиорганостанноксаны отличаются высокой реакционной способностью: активно взаимодействуют со спиртами и к-тами, алкилируются магнийорганич. соединениями.

При сополиконденсации диалкил(арил)дихлоридов или диалкил(арил)оксидов олова с бифункциональными производными кремния (напр., с диалкилдисиланолами) получают полиорганостанносилоксаны, например:

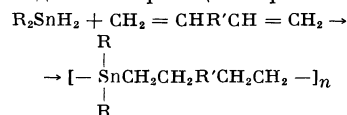


Линейные и разветвленные полиорганостанносилоксаны — в основном жидкости с темп-рой стеклования от —100 до —120 °С и мол. массой от 1000 до 5000. Они хорошо растворяются в полярных и неполярных растворителях; при нагревании способны отверждаться. В водной среде при 95—96 °С за 10 ч гидролизуются

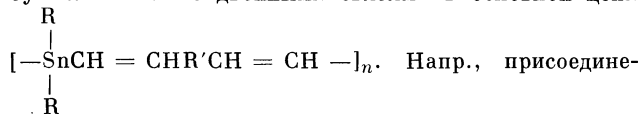


О. п., содержащие связь $-\text{Sn}-\text{C}-$ в основной

цепи, получают полиприсоединением оловоорганич. диалкил- или диарилгидридов к диенам или производным ацетилена. С диенами реакция протекает по схеме:



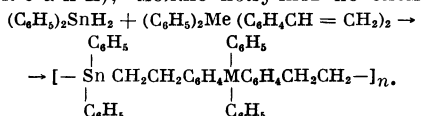
Взаимодействие дигидридов олова с диацетиленами протекает более активно, чем с диенами. При этом образуются О. п. с двойными связями в основной цепи



Напр., присоединение *n*-фенилен-бис-(диметилоловогидрида) к 1,5-гексадину или 1,8-нонадину приводит к получению хоро-

шо растворимых в бензоле эластомеров с мол. м. ~ 100 000.

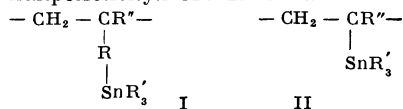
О. п., содержащие в основной цепи кроме атомов Sn атомы Ge и Pb (полиорганостаннометаллоксаны), можно получить по схеме:



Эти полимеры — твердые стеклообразные продукты с мол. массой до 27 000.

Для введения в состав основной цепи О. п. атомов серы используют взаимодействие дигидридов олова с дивинилсульфоном, приводящее к получению полимеров низкой мол. массы $[-(R_2)SnCH_2CH_2SO_2CH_2CH_2-]_n$

Полимеры с атомами олова в боковых цепях. К этому классу относятся гомо- и сополимеры, содержащие в составе макромолекул звенья типа



где R — C₆H₄, COO и др.; R' — алкил, фенил, циклогексил, меркаптил, алкоксил; R'' — H, CH₃ или =CH—CH₂.

О. п., содержащие звенья I, получают радикальной гомо- и сополимеризацией оловосодержащих стиролов CH₂=CH—C₆H₄—SnR'₃, акрилатов CH₂=CH—COO—SnR'₃ (или соответствующих метакрилатов), а также малеатов и оловоорганич. производных нек-рых др. непредельных к-т. В качестве сомономеров при этом используют акрилаты и метакрилаты, стирол, винилхлорид и др.

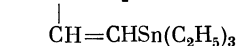
О. п., содержащие звенья типа II, получают, в основном, в виде сополимеров винильных соединений строения CH₂=CH со стиролом, метилметакрилатом,



винилхлоридом.

При полимеризации 2-триэтилстаннилбутадиена-1,3 (инициатор азо-бис-изобутиронитрил) происходит 1,4-присоединение с образованием полимеров, содержащих звенья —CH₂HC=CCH₂—, а при поли-

меризации 1-триэтилстаннилбутадиена-1,3 — 3,4-присоединение с образованием звеньев —CHCH₂—



Оловосодержащие диены весьма активны в радикальной полимеризации (более активны, чем стирол).

О. п. получают также обработкой р-ров полимеров, содержащих реакционноспособные боковые группы (напр., атомы галогена), низкомолекулярными оловоорганич. соединениями. Так, хлорированный полиэтилен или поливинилхлорид обрабатывают в р-ре тетрагидрофурана соединениями типа LiSnR₃ (R — фенил или бутил), что приводит к замещению части атомов хлора на оловоорганич. группы. Полученные таким способом О. п. содержат от 2 до 17% (по массе) олова.

Применение оловоорганических полимеров. Одно из основных направлений использования О. п. — применение их в качестве стабилизаторов различных полимеров, в особенности галогенсодержащих, напр. поливинилхлорида. Преимущество О. п. перед низкомолекулярными оловоорганич. стабилизаторами — нелетучесть и лучшая совместимость с полимером. Для стабилизации используют как О. п., содержащие олово в основной цепи (напр., полиорганостанноксаны), так и полимеры с боковыми оловоорганич. группами [напр.,

политриалкилстаннилкарилаты или сополимеры винилхлорида с триалкил(арил)винильными производными олова].

О. п., получаемые сополимеризацией основного мономера (напр., винилхлорида) с небольшими относительными количествами (1—3%) винильного оловоорганич. мономера, представляют собой гомогенные «самостабилизированные» системы, не требующие дополнительного введения стабилизатора. Химич. связывание оловоорганич. групп с макромолекулами таких сополимеров (взаем. механич. добавок) позволяет резко снизить или полностью предотвратить выделение оловоорганич. соединений из полимера при его переработке и эксплуатации. Последнее обстоятельство особенно важно, если учесть высокую токсичность низкомолекулярных оловоорганич. соединений.

Хорошие результаты дает использование О. п., растворимых в смазочных маслах, в качестве присадок. Эти присадки не улетучиваются при высоких темп-рах и существенно снижают износ трущихся поверхностей деталей. О. п., получаемые радикальной гомо- и сополимеризацией оловоорганич. акрилатов, обладают антимикробной и антигрибковой активностью и могут применяться в качестве компонентов красок, образующих *необрастающие лакокрасочные покрытия*.

Лит.: Кочкин Д. А., Азербайев И. Н., Олово и свинецорганические мономеры и полимеры, АзМА-Ата, 1968, с. 209; Андрианов К. А., Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, М., 1962; Minoura Y. [a. o.], J. Polymer Sci., A, 1, 4, № 11, 2757 (1966). В. В. Мальцев.

ОМЫЛЕНИЯ ЧИСЛО (saponification number, Verseifungszahl, indice de saponification) — число мг КОН, прореагировавшего со свободными кислотами и сложными эфирами, содержащимися в 1 г исследуемого вещества. О. ч. равно сумме *кислотного числа* и *эфирного числа* (последнее представляет собой число мг КОН, необходимое для омыления 1 г сложного эфира). Для сложных эфиров, не содержащих свободных карбоксильных групп, О. ч. совпадает с эфирным числом.

Для определения О. ч. в две конич. колбы емкостью 250 мл помещают точно отвешенные 0,5—2 г образца и добавляют по 25 мл 0,5—2 н. р-ра КОН в этаноле. Наряду с этанолом (обычно 95%-ным) для растворения КОН используют метанол, пропанолю, бутанолю, амилловый спирт, диэтиленгликоль, а также смеси этанола с бензолом или пиридином, диэтиленгликоля с фенолом. Параллельно в третьей колбе ставят контрольный опыт (без навески образца). К колбам присоединяют вертикальные холодильники, закрытые трубками с натровой известью, и реакционную смесь кипятят в течение 1—24 ч. Избыток КОН оттитровывают 0,5—1 н. р-ром HCl в присутствии фенолфталеина. Титрование темноокрашенных р-ров удобно проводить с универсальным индикатором или потенциометрич. методом. Если полимер полностью не растворяется, то при титровании для полной нейтрализации КОН содержащее колбы энергично встряхивают. О. ч. определяют по ф-ле

$$O. ч. = \frac{56,108 (N_1 V_1 - N_2 V_2)}{a}$$

где N₁ и N₂ — нормальности р-ров соответственно КОН и HCl; V₁ и V₂ — объемы р-ров соответственно КОН и HCl, мл; a — навеска образца, г; 56,108 — содержание КОН в 1 мл 1 н. р-ра КОН, мг.

Из О. ч. может быть рассчитан эквивалент омыления — число г вещества, взаимодействующего с 1 л 1 н. р-ра КОН:

$$Э. о. = \frac{56,108}{O. ч.}$$

Разработан метод определения О. ч. с использованием двойного индикатора, исключающий необходимость проведения контрольного опыта.

Лит.: Аналитическая химия полимеров, пер. с англ., т. 1, 3, М., 1963—66 (т. 1, с. 226, 308, 568; т. 3, с. 72); Лосев И. П., Федотова О. Я., Практикум по химии высокополимерных соединений, М., 1962, с. 88. М. Г. Чаусер.

ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ полимеров (optical microscopy, optische Mikroskopie, microscopie optique).

Методы исследования. Каковы бы ни были модификации методов О. м. или конкретные задачи, разрешаемые с ее помощью, в конечном счете главную роль играет шкала линейных размеров, в пределах к-рой микроскопич. объект доступен для наблюдения и к-рая однозначно определяется разрешающей способностью микроскопов. Так, возможность характеристики оптич. свойств полимерного волокна как целого все же ограничивается его толщиной: ниже нек-рого предела, определяемого разрешающей способностью, дифракция от волокна делает его наблюдение невозможным.

Разрешающая способность микроскопа, т. е. наименьшее различимое в нем расстояние между двумя точками объекта (l_{\min}), однозначно определяется разрешающей способностью объектива и выражается ф-лой

$$l_{\min} = \lambda / 2A$$

где λ — длина световой волны; A — числовая апертура объектива, равная $n \sin \alpha$, где n — показатель преломления среды между объективом и объектом, α — половина апертурного угла объектива. Для «сухих» и иммерсионных объективов l_{\min} колеблется в видимой области света от $2,7 \cdot 10^{-5}$ до $1,6 \cdot 10^{-5}$ см.

Числовая апертура и собственное увеличение являются основными характеристиками объективов; с ними связаны рабочее расстояние и величина поля зрения. При достаточно большом увеличении объектива разрешаются очень мелкие детали, но они слишком плотно располагаются в задней фокальной плоскости, где возникает первичное изображение. Поэтому первичное изображение должно быть увеличено настолько, чтобы разрешающая («воспринимающая») способность регистрирующего устройства (глаза, фотопленки и т. п.) могла быть использована полностью. Эту функцию полезного увеличения выполняют окуляры, сочетание к-рых с объективом и образует, собственно, микроскоп.

Следует, однако, помнить, что максимальное увеличение микроскопа ограничено разрешающей способностью объектива, а последующее повышение увеличения окуляра уже не выявляет новых деталей; при этом отчетливость увеличенного изображения понижается. Как правило, микроскопы бывают снабжены объект-микрометром с ценой деления 0,01 мм, по к-рому определяют увеличение. При визуальном наблюдении для той же цели применяются окуляр-микрометры.

Максимальное увеличение микроскопов, как правило, не превышает в видимом обычном свете $1200\times$, а в поляризованном — $700\times$. Большие увеличения м. б. достигнуты при применении тонкодисперсных объектов и иммерсионных объективов. Др. возможность (см. выше ф-лу) заключается в уменьшении λ ; поэтому ультрафиолетовые микроскопы (требующие, однако, специальной системы регистрации) имеют существенно повышенное полезное увеличение. Третий — косвенный способ заключается в повышении контрастности изображения (фазовый контраст, темнопольная микроскопия и др.).

Из всех модификаций О. м. наиболее широкое распространение получают поляризационная микроскопия. Этим методом определяют обычно локальные или усредненные значения оптич. анизотропии объекта Δn . Проще всего это сделать сравнением интерференционных окрасок объекта при скрещенных и параллельных поляроидах, — т. наз. методом допол-

нительных цветов. Разность хода обыкновенного и необыкновенного лучей Γ определяется по таблицам, а $\Delta n = \Gamma/d$, где d — толщина двулучепреломляющего объекта. На практике обычно удобнее определять Γ посредством компенсации двойного лучепреломления кварцевым клином или плоскопараллельной кальцитовой пластинкой, дающей переменную разность хода при повороте на некоторый угол (компенсатор Береча).

Компенсаторы различных систем м. б. использованы для исследования объектов, характеризующихся $\Gamma \leq 1600$ нм. Для прецизионных измерений Γ (с точностью до ± 3 нм) при фиксированной длине волны используется метод Сенармона, основанный на анализе ориентации электрич. векторов световой волны, прошедшей через двулучепреломляющий объект (сферолит, фибриллу, единичный кристалл и т. п.).

Абсолютные значения показателей преломления можно определять иммерсионным методом, используя стандартный набор жидкостей с известными показателями преломления. Сравнение показателей преломления анизотропного объекта и «матрицы», в к-рую он погружен, возможно с помощью т. наз. полоски Бекке, т. е. светлой полосы, окаймляющей объект (обычно кристалл) там, где он соприкасается с матрицей (и вообще средой, включая калибровочные жидкости). При подъеме тубуса микроскопа полоска Бекке, наблюдаемая в отсутствие анализатора, всегда смещается от края кристалла в сторону более преломляющей среды, а при опускании — в сторону менее преломляющей.

Знак двойного лучепреломления кристаллич. агрегатов (напр., сферолитов) определяется с помощью кварцевой или гипсовой пластинки. При введении такой пластинки в ход лучей микроскопа разность ее ходов будет либо складываться, либо вычитаться из разности хода, создаваемой исследуемым агрегатом, в зависимости от его ориентации. В результате меняется интерференционная окраска, к-рую дают пластинки в скрещенных поляроидах. Для определения знака двойного лучепреломления агрегатов сравнительно большого размера м. б. использован также кварцевый клин.

Для решения ряда специальных задач необходим анализ т. наз. эллипсоида поляризуемостей в кристаллич. объекте; такой анализ м. б. произведен при наблюдении интерференционных картин в сходящемся свете (наблюдение коноскопич. фигур). Схема формирования и наблюдения коноско-

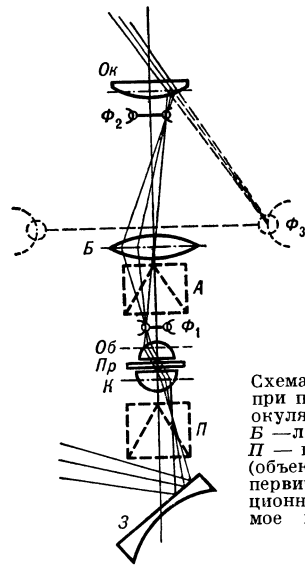


Схема наблюдения интерференции при помощи линзы Бертрана: Ок — окуляр; Об — объектив; З — зеркало; Б — линза Бертрана; А — анализатор; П — поляризатор; Пр — препарат (объект); К — конденсор; Φ_1 , Φ_2 — первичная и вторичная интерференционные картины; Φ_3 — видимое мнимое изображение интерференционной картины.

пических фигур приведена на рисунке. Первичная интерференционная картина образуется непосредственно за объективом и наблюдается при удаленном окуляре. Введение в ход лучей окуляра и линзы Бертрана, которой снабжены хорошие поляризационные микроскопы (например, МИН-8), образует схему «слабого» микроскопа, лишь увеличивающего интерференционную картину (мнимое изображение Φ_3). В случае монокристалла интерференционная картина возникает из-за различия, обусловленного двойным лучепрелом-

лением, оптич. путей лучей и регистрируемая коноскопич. фигура дает информацию об ориентации и параметрах эллипсоида поляризуемости.

Используя принципы коноскопич. анализа, удается наблюдать и регистрировать с помощью поляризационного микроскопа картины рассеяния (дифракции) поляризованного света под малыми углами. Оптич. схема для наблюдения рассеяния не отличается от изображенной на рис. Полугото переход от непосредственного наблюдения прямого изображения к картине рассеяния позволяет избежать упоминавшихся выше трудностей, связанных с дифракцией от объекта (тонкого волокна) как целого. Совмещение на одном приборе двух приемов наблюдения открывает дополнительные возможности изучения локальной дифракции или решения обратной задачи: выбора участка, дифракция от которого почему-либо представляет специальный интерес, «изоляция» этого участка с помощью диафрагмы и затем прямого его наблюдения.

При наличии в объекте двух или нескольких типов структур можно, помещая в плоскости Φ_1 (см. рис.) различные диафрагмы, выделить рефлексы, соответствующие той или иной структуре и, используя принципы темнопольной микроскопии, сформировать изображение элементов только этой структуры. Это позволяет раздельно изучать наложенные друг на друга структуры или тонкие детали их строения.

При введении в ход лучей двух- или многолучевого интерферометра обычный оптический микроскоп преобразуется в интерференционный.

Области применения оптической микроскопии. С помощью поляризационной О. м. можно прежде всего найти линейные и угловые размеры структурных элементов, поскольку величина Δn непосредственно связана с толщиной объекта d (см. вышеприведенную ф-лу). Помимо этого, метод позволяет определять важные оптич. характеристики (показатели преломления, знак двулучепреломления) как структурных элементов, так и полимерных систем в целом. Установление знака Δn в элементе надмолекулярной структуры весьма существенно, ибо позволяет определить ориентацию молекулярных цепей в нем. В свою очередь (напр., при появлении положительных, отрицательных и «аномальных» сферолитов в полиэтилентерефталате), знание ориентации цепей позволяет сделать важные выводы о кинетике и морфологии кристаллизации в разных режимах. Не менее важные выводы на основе изменений знака Δn , сопровождающих деформацию сферолитов в растягиваемых волокнах или пленках, м. б. сделаны о кинетике и морфологии ориентационных процессов. По поводу значимости определения Δn в аморфных полимерах см. *Фотоупругость*.

Изучение картин дифракции света дает возможность решить проблемы, возникающие при работе «на границе» обычного оптич. разрешения. Круг таких проблем довольно широк, поскольку все сферолиты, обнаруживаемые в технич. волокнах или пленках, имеют величину порядка 0,5—1,0 мкм. Метод позволяет также описать изменение структуры образца в некоторых средних терминах (средний радиус сферолитов, средняя их концентрация, средняя длина фибрилл и т. п.). Переход к картине дифракции позволяет охарактеризовать препараты, содержащие большое число анизотропных элементов надмолекулярной структуры. Таким путем удается, в частности, регистрировать и идентифицировать упорядоченные надсферолитные агрегаты, возникающие при некоторых кристаллизационных процессах и образованные из очень малых сферолитов. В комбинации с высокоинтенсивными источниками света и скоростной кино съемкой описываемый метод позволяет изучать кинетику, динамику и морфологию быстро протекающих структурных превращений, напр. при плавлении и кристаллизации, ориентации в усло-

виях, близких к технологическим, ориентационной кристаллизации и т. п.

Интерференционная микроскопия наряду с такими стандартными технич. приложениями, как определение Δn и (или) степени ориентации химич. волокон и пленок, с успехом применяется для исследования диффузии растворителей в полимер (и, соответственно, для изучения кинетики набухания), сложных процессов, связанных с суперпозицией диффузии низкомолекулярного вещества и стимулированной ею кристаллизации полимера, для определения толщины монокристаллов с точностью до нескольких десятых долей $\mu\text{м}$ и предвзятного измерения темп-рного коэфф. линейного расширения. В последнем случае интерференционный микроскоп играет роль дилатометра и его удобно использовать для изучения релаксационных процессов при размягчении и стекловании полимеров. С использованием специальных методов контрастирования на интерференционном микроскопе можно получать стереоскопич. изображения, не уступающие по четкости и разрешению фотографиям, получаемым на сканирующем электронном микроскопе. Однако круг задач, решаемых этим методом, более ограничен.

Лит.: Каргин В. А., Современные проблемы науки о полимерах, М., 1962; Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Крайние очерки по физико-химии полимеров, 2 изд., М., 1967; Джейл Ф., Полимерные монокристаллы, пер. с англ., Л., 1968; Меланхольд Н. М., Методы исследования оптических свойств кристаллов, М., 1970; Фекличев В. Г., Микросталломорфологический анализ, М., 1966; Франсон М., Фазово-контрастный и интерференционный микроскопы, пер. с франц., М., 1960. В. Г. Баранов, С. Я. Френкель.

ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ (optically active polymers, optisch aktive Polymere polymères optiquement actifs).

Содержание:

Введение	484
Синтез	485
Синтез из оптически неактивных полимеров	486
Синтез из оптически активных мономеров	487
Синтез из оптически активных полимеров	488
Синтез из рацемических мономеров. Стереоселективные процессы	488
Синтез из симметричных мономеров. Стереоспецифические процессы	490
Исследование методом спектрополяриметрии	492
Применение	494

Введение

Оптически активные полимеры — высокомолекулярные соединения, обладающие способностью поворачивать плоскость поляризации света, проходящего через их р-ры, расплавы или прозрачные стекла. По происхождению О. а. п. могут быть природными (белки и полипептиды, полисахариды, нуклеиновые кислоты) и синтетическими. В настоящей статье рассмотрены только синтетические О. а. п.

Оптич. активность полимеров обусловлена наличием диссимметрических (хиральных) структур в макромолекулах: асимметрич. центров (чаще всего — асимметрич. атомов углерода), атропизомерных звеньев или участков макромолекул со спиральной конформацией. Первые два типа структур локализованы в элементарном звене О. а. п. (в основной цепи или в боковых ветвях) и характеризуются конфигурацией звеньев полимера — его первичной структурой. Последний тип связан со вторичной структурой макромолекулы — ее конформацией, к-рая зависит как от строения элементарного звена, так и от природы и силы межмолекулярных взаимодействий. При наличии в макромолекуле сразу нескольких типов хиральных структур их вклады в оптич. активность полимера суммируются.

Количественной мерой оптич. активности полимера являются значения его удельного и молярного вращения:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l \cdot c}; \quad [M]_{\lambda}^t = [\alpha]_{\lambda}^t \frac{M}{100}$$

где l — толщина слоя p -ра полимера, Δm ; c — концентрация p -ра в g на 100 ml p -ра; α — угол поворота плоскости поляризации; M — мол. масса элементарного звена макромолекулы; t и λ — индексы, обозначающие темп-ру, при k -рой проводится измерение, и длину волны поляризованного света.

Дисперсия оптического вращения — зависимость $[\alpha]$ от λ в большинстве случаев передается ур-нием Друде:

$$[\alpha]_{\lambda} = \sum_i \frac{K_i}{\lambda^2 - \lambda_i^2}$$

где i — индекс «о. а. полосы поглощения» в электронном спектре полимера; λ_i и K_i — константы, характеризующие положение максимума i -той полосы поглощения и ее вращательную способность. Если в измеряемой области спектра оптич. активность проявляет только один электронный переход, характеризующийся вращательной константой K_0 и дисперсионной константой λ_0 , для описания кривой дисперсии оптич. вращения достаточно одночленного ур-ния Друде:

$$[\alpha]_{\lambda} = \frac{K_0}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad \text{или} \quad [\alpha]_{\lambda} \lambda^2 = K_0 + \lambda_0^2 [\alpha]_{\lambda}$$

Константы K_0 и λ_0 находят из линейного графика, представляющего собой зависимость

$$[\alpha]_{\lambda} \lambda^2 \quad \text{от} \quad [\alpha]_{\lambda}$$

Если макромолекула имеет спиральную конформацию, что наиболее ярко выражено у полипептидов, кривая дисперсии оптич. вращения подчиняется двучленному ур-нию Моффита и Янга:

$$[M]_{\lambda} \frac{3}{n^2+2} = \frac{a_0 \lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \frac{b_0 \lambda_0^4}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2}$$

где n — коэфф. преломления растворителя, a_0 и b_0 — константы, характеризующие вклады соответственно элементарного звена и спиральной конформации цепи в оптич. активность полимера.

В области поглощения о. а. хромофора кривая дисперсии оптич. вращения, как правило, меняет знак, проходя последовательно через максимум, нуль (при λ_0) и минимум (э ф ф е к т К о т т о н а). Характер кривой в этой области дает богатую информацию о конформации отдельных участков макромолекулы. В последнее время все чаще исследуются кривые циркулярного дихроизма О. а. п., которые имеют максимумы в области эффекта Коттона и с большой надежностью позволяют разделить вклады различных о. а. электронных переходов в суммарную активность полимера.

Оптическая чистота полимера определяется отношением избытка имеющихся в нем асимметрич. центров одной конфигурации (R) над числом центров противоположной конфигурации (S) к суммарному числу асимметрич. центров (в %):

$$p = \frac{R - S}{R + S} 100$$

Степень стереоселективности или стереоспецифичности процессов и оптич. выход асимметрич. синтеза численно равны оптической чистоте образующихся в этих процессах О. а. п.

Синтез

Методы получения О. а. п. могут быть подразделены на следующие основные группы: 1) полимераналогичные превращения неактивного полимера, приводящие к введению в его боковые радикалы оптически активных групп или к созданию в макромолекуле асимметрич. центров путем асимметрич. синтеза; 2) полимеризация и поликонденсация о. а. мономеров, k -рая, естественно, должна проходить в условиях, исключающих рацемизацию; 3) полимераналогичные превращения О. а. п.;

4) стереоселективная полимеризация одного из двух оптич. изомеров, содержащихся в рацемич. смеси мономера; 5) асимметрич. синтез — стереоспецифич. полимеризация (или полиприсоединение) симметрич. мономера. В последнем случае под влиянием о. а. инициаторов или сомономеров в процессе полимеризации в каждом элементарном звене возникают асимметрич. атомы (в основной цепи) преимущественно одной из двух возможных конфигураций.

Первые три метода наиболее часто используются для практич. синтеза О. а. п.; стереоселективная полимеризация и асимметрич. синтез исключительно интересны с научной точки зрения.

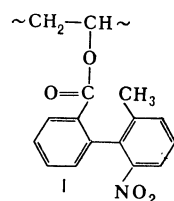
Синтез из оптически недейтельных полимеров. Полимераналогичными превращениями с о. а. низкомолекулярными соединениями многие неактивные полимеры м. б. превращены в диссимметрические. Так, нейтрализацией поливинилпирридина D -винной k -той, D -камфорсульфокислотой или L -миндальной k -той получены о. а. полимерные соли. Значение уд. вращения солей, синтезированных из атактич. и тактич. поливинилпирридино, оказались различными. Аналогично полученные полимерные соли хицина с двумя образцами полиакриловой k -ты, приготовленными радикальной полимеризацией акриловой k -ты и сополимеризацией ее с ангидридом акриловой k -ты с последующим гидролизом ангидридных групп. Уд. вращения и константы Друде двух солей оказались различными. Такие различия могут использоваться для изучения микротактичности полимерных цепей.

Ацилированием поливинилового спирта хлорангидридом N -(n -толуолсульфонил)- L -валина получен соответствующий о. а. поливиниловый эфир. Наоборот, при ацилировании полиакрилхлоридом о. а. спиртов (напр., D -глюкозы, хицина) или о. а. первичных и вторичных аминов (например, этилового эфира L -лейцина, L -эфедрина) получают о. а. эфиры или амиды полиакриловой кислоты.

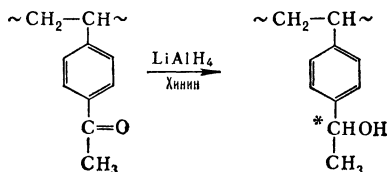
Полимераналогичными превращениями асимметрич. группировки могут вводиться и нерастворимые трехмерные полимеры. Большое практич. значение приобретают синтезируемые таким путем диссимметрические ионообменные смолы. Так, использование хелатообразующих ионообменников, получаемых обработкой о. а. α -аминокислотами или их производными галогенметилированными сополимеров стирола с дивинилбензолом, позволило разработать новый перспективный метод разделения оптич. изомеров. Сорбенты, содержащие L -пролин или L -оксипролин в качестве асимметрич. хелатообразующих группировок, способны с высокой степенью стереоселективности образовывать в присутствии ионов меди смешанные комплексы с D -изомерами α -аминокислот. Благодаря этому при пропускании раствора рацемической аминокислоты через колонну с таким сорбентом происходит отделение D -изомеров аминокислоты от L -изомеров (процесс лигандообменной хроматографии).

Полимераналогичные превращения позволяют вводить в боковые ветви неактивных полимеров не только группировки с асимметрич. атомами, но и хиральные атропоизомерные группировки. Так, ацилированием поливинилового спирта хлорангидридом (+)-2-метил-6-нитродифенил-2-карбоновой k -ты получен с 68% -ной степенью превращения полимер I, обладающий высокой оптической активностью: $[\alpha]_{20}^{380} = +490$, $[\alpha]_{250}^{380} = +2500$; в диоксане. Его активные элементарные звенья не содержат асимметричных атомов.

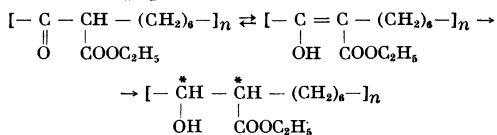
К этой же группе методов получения О. а. п. следует отнести и прямой асимметрич. синтез на полимере. При



этом асимметричными могут становиться углеродные атомы как боковых ветвей, так и основной цепи полимера. Так, при восстановлении поли-*n*-винилацетофенона в присутствии хирина с оптическим выходом 9% получен правовращающий $[\alpha]_D^{20} = +5,9$; в тетрагидрофуране) полимерный спирт (звездочкой здесь и далее отмечен асимметрич. атом):



Примером создания асимметрич. атомов в основной цепи может служить гидрирование над скелетным никелевым катализатором, модифицированным о. а. веществами (L-глутаминовая к-та, D-винная к-та), полимерных β -кетозэфиров:



Образующиеся полимерные β -оксифиры обладают заметной правовращающей способностью. Асимметрич. гидрирование, вероятно, связано с участием о. а. компонента в образовании переходного активного комплекса, присоединяющего водород.

Синтез из оптически активных мономеров. Полимеризация или поликонденсация о. а. мономеров обладает по сравнению со всеми остальными методами синтеза О. а. п. тем преимуществом, что гарантирует наличие о. а. группировок в каждом элементарном звене. Это справедливо, естественно, только в том случае, если исходный мономер оптически чист, а в процессе полимеризации не затрагивается асимметрич. центр и не происходит его частичной рацемизации. Экспериментальная проверка последнего условия связана с большими трудностями.

Первым синтезом О. а. п., описанным в литературе, является проведенная Вальденом в 1896 спонтанная полимеризация о. а. диамилового эфира итаконовой к-ты $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOC}_5\text{H}_{11})$. До сих пор полимеризация

$\text{COOC}_5\text{H}_{11}$
ненасыщенных соединений с о. а. боковыми ветвями является наиболее распространенным методом синтеза О. а. п. В качестве активных мономеров использовались: α -олефины; эфиры акриловой, метакриловой, малеиновой и др. ненасыщенных к-т (ментильные, борниловые, *втор*-бутиловые, α -метилбензиловые и др.); амиды указанных к-т с α -метилбензиламином и различными α -аминокислотами в качестве аминного компонента; производные стирола с разнообразными о. а. заместителями в ароматич. ядре; сложные виниловые эфиры таких к-т, как миндальная, β -фенилмасляная; различные виниламины и др.

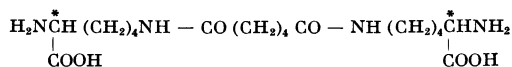
Оптич. активность образующихся полимеров с асимметрич. центрами в боковых ветвях обычно не зависит от степени полимеризации и глубины превращения. В ряде случаев она значительно отличается от активности исходного мономера. Это различие неоднократно использовалось для изучения кинетики полимеризации поляриметрич. методом [напр., в случае полимеризации D-*втор*-бутил- α -хлоракрилата или винил(-)- β -фенилбутирата]. Дисперсия оптич. вращения полимеров, как правило, хорошо подчиняется одночленному ур-нию

Друде, но вращательная константа K , как и $[\alpha]_D$ сильно зависит от механизма полимеризации, т. к. находится в непосредственной связи со степенью стереорегулярности полимера.

Полимеризацией о. а. альдегидов или сополимеризацией α -олефинов с двуокисью серы получают гетероцепные О. а. п. с асимметричными центрами в боковых ветвях.

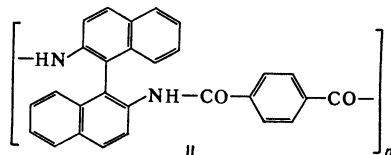
Широко используется полимеризация о. а. гетероциклов, таких как окись пропилена, *транс*-2, 3-эпоксибутан, пропиленмин, дилактид, N-карбоксиангидриды α -аминокислот, β -метил- ϵ -капролактан и др. В этих случаях получают гетероцепные О. а. п. с асимметрич. атомами углерода в основной цепи. Т. к. полимеризация протекает с раскрытием цикла, активность полимера нередко отличается даже по знаку от активности мономера. Получение О. а. п. полимеризацией о. а. трехчленных гетероциклов (замещенных этиленоксидов, этилениминов и этиленсульфидов) говорит о том, что разрыву подвергается связь гетероатома с первичным атомом углерода, тогда как асимметрич. вторичный атом остается незатронутым. Именно так с помощью поляриметрии был установлен $\text{S}_{\text{N}}2$ механизм полимеризации окиси пропилена под воздействием KOH или FeCl_3 .

Поликонденсацией м. б. получены как карбоцепные О. а. п. (напр., поликонденсацией формальдегида с N-толуолсульфонил-L-тирозином), так и различные гетероцепные полимеры. К последним относятся полиамиды и полиэферы D-винной, D-камфарной, 1,2-циклогександикарбоновой, β -метиладипиновой к-т, продукты конденсации природных углеводов, аминокислот или оксикислот и др. Этим методом удается создавать макромолекулы с очень сложным, но регулярным чередованием отдельных звеньев в цепи. Напр., взаимодействием L-лизина с дихлорангидридом адипиновой к-ты в присутствии ионов меди получают о. а. полимер след. строения:



Методом *межфазной поликонденсации* его с дихлорангидридами дикарбоновых к-т получают сложные регулярные о. а. полиамиды.

Получен ряд О. а. п. с атропизомерными звеньями, напр. конденсацией терефталойлхлорида с (+)-2,2'-диаминобинафтилом-1,1' (полимер II).



Этот полимер обладает очень высокой оптич. активностью подобно др. соединениям с собственно диссимметричным хромофором, т. е. соединениям, у которых «о. а. полоса поглощения» в электронном спектре принадлежит непосредственно диссимметрической группировке.

Синтез из оптически активных полимеров. Если при химич. превращениях О. а. п. не происходит рацемизация асимметрич. центров, то этим путем м. б. получены полимеры, отличающиеся по своей оптич. активности от исходных. Напр., гидрированием поли-(S)-4-метилгексина-1 с $[\alpha]_D = +2,0^\circ$ получен поли-4-метилгексен-1 с $[\alpha]_D = +178^\circ$.

Синтез из рацемических мономеров. Стереоселективные процессы. Полимеризация рацемич. мономера в общем случае может протекать либо как сополимери-

зация двух энантиомеров, либо как гомополимеризация каждого из них в отдельности. В последнем случае образующийся полимер представляет собой смесь макромолекул, состоящих либо из (+)-, либо из (-)-изомерных звеньев. Такой продукт м. б. разделен на 2 фракции с противоположными знаками вращения. Процессы, в к-рых реагирующая асимметрич. частица способна отбирать для взаимодействия только один из двух стереоизомеров партнера, наз. стереоселективными. В случае стереоселективной полимеризации такой активной асимметрич. частицей является растущий конец макромолекулы (последнее звено, как и все остальные, содержит асимметрич. центр) или его комплекс с катализатором.

Первым прямым доказательством возможности проведения стереоселективной полимеризации было разделение изотактич. поли-(R, S)-4-метилгексена-1 на фракции с молекулярным вращением, равным $-17,5$ и $+62,5$ (Натта, 1955). Разделение было проведено путем хроматографии полимера на о. а. сорбенте — нерастворимом изотактич. поли-(S)-3-метилпентене-1. Позднее аналогичным образом были разделены на фракции с противоположной активностью кристаллич. полимеры рацемич. 3-метилпентена-1, 3,7-диметилпентена-1, 1-метилпропилвинилового эфира и окиси пропилена. О стереоселективности полимеризации свидетельствует идентичность физических свойств и кристаллической структуры полимеров, полученных из о. а. и рацемических мономеров.

При стереоселективной полимеризации образующийся полимер и еще неизрасходованный мономер оптически неактивны, т. к. число растущих (+)- и (-)-цепей одинаково. Если же сам катализатор, обеспечивающий стереоселективную полимеризацию, содержит асимметрич. группировки, то число растущих (+)-цепей или скорость их роста будут отличаться от числа и скорости роста (-)-цепей. В этом случае полимер обогащается одним изомером, а непрореагировавший мономер — другим. И продукт реакции, и оставшийся мономер приобретает опич. активность. Процессы такого типа принято наз. стереоселективной полимеризацией.

При иницировании полимеризации рацемич. окиси пропилена с помощью асимметрич. катализатора, полученного модификацией диэтилцинка о. а. ментолом, борнеолом или α -аминокислотами, образуется о. а. полипропиленоксид, а непрореагировавший мономер обогащается др. энантиомером. (+)-Борнеол способствует преимущественной полимеризации (+)-окиси пропилена, а L-аминокислоты — (-)-изомера. Стереоселективная полимеризация окиси пропилена иницируется и др. комплексными катализаторами: триэтилалюминий — N-карбоксиангидрид L-аланина, FeCl_3 — (+)-борнилэтиловый эфир и др. Опич. чистота полимера достигает 20%. В этих случаях асимметрич. частицей, осуществляющей отбор антиподов мономера, является комплекс катализатора с растущим концом цепи. Стереоселективная полимеризация протекает по механизму «каталитического контроля».

Др. пример такого процесса — стереоселективная полимеризация α -олефинов преимущественно S-конфигурации, иницируемая комплексом (+)-*buc*-[(S)-2-метилбутил]цинка с хлоридом титана. Интересно, что комплекс, осуществляющий каталитич. контроль, способен различать изомеры α -олефинов с асимметрич. углеродом только в α -положении к двойной связи (напр., у 3-метилпентена-1 или 3,7-диметилпентена-1), но не в β -положении. Алюминий- и индийорганические катализаторы не обеспечивают в этой реакции столь высокой стереоселективности, как цинкорганические.

Значительно реже конфигурационный контроль в стереоселективном процессе осуществляется саморас-

тушей цепью без участия катализатора, как, напр., при полимеризации N-карбоксиангидридов α -аминокислот.

Полимеры с высокой опич. активностью получены при стереоселективной полимеризации рацемич. соединений: N-(*i*-бутил)пропиленмина под действием D-винной к-ты, пропиленсульфида под действием системы диэтилцинк — (+)-борнеол или L-лейцин, а также β -фенилпропилизоцианата в присутствии (-)-ментилата натрия.

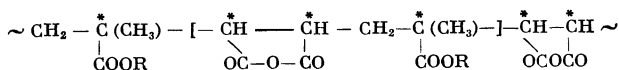
Кроме о. а. катализатора, стереоселективность полимеризации рацемич. мономера м. б. обусловлена присутствием о. а. сомономера. Так, при сополимеризации (S)-4-метилгексена-1 с рацемич. 4-метилпентене-1 в присутствии каталитич. системы $\text{TiCl}_4 + \text{Zn}(\eta\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ обнаружено, что в полимерную цепь преимущественно встраивается (S)-изомер метилпентена. Аналогичную стереоселективность следует ожидать при сополимеризации рацемич. окиси пропилена с N-карбоксиангидридом L-аланина, иницируемой $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Стереоселективная и стереоселективная полимеризация и сополимеризация являются примерами кинетического «расщепления» рацематов, поскольку один из оптических изомеров рацемического мономера присоединяется к растущей полимерной цепи быстрее другого.

Синтез из симметричных мономеров. Стереоспецифические процессы. Процессы, в к-рых реагирующая асимметрич. частица способна диктовать определенную конфигурацию образующемуся в результате реакции новому асимметрич. центру, т. е. способна индуцировать его асимметрию, наз. стереоспецифическими. Третичные углеродные атомы каждого отдельно взятого элементарного звена полимера винильного типа асимметричны, тогда как молекулы исходного мономера имеют плоскость симметрии. Конфигурация асимметрич. углерода последнего звена растущего конца полимерной цепи может диктовать присоединяющемуся звену либо противоположную конфигурацию (в этом случае образуются синдиотактические полимеры), либо идентичную конфигурацию (тогда образуются изотактические цепи). Поэтому стереоспецифическую полимеризацию справедливо считать асимметрическим синтезом.

Особенность этой реакции заключается в том, что в случае мономеров типа $\text{CH}_2 = \text{CHX}$, $\text{CH}_2 = \text{CXY}$ и $\text{CHX} = \text{CHY}$ она не может привести к образованию о. а. макромолекул, даже если с помощью асимметризирующего агента добиться образования асимметрич. атомов только одной конфигурации. Объясняется это тем, что в изотактических и синдиотактич. гомополимерах и чередующихся сополимерах винилового типа все третичные углеродные атомы основной цепи (за исключением концевых звеньев) имеют симметричное ближайшее окружение, т. е. псевдоасимметричны. Асимметрия только концевых звеньев недостаточна для придания макромолекулам заметной опич. активности.

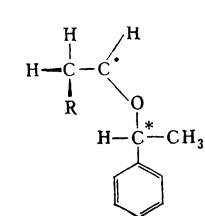
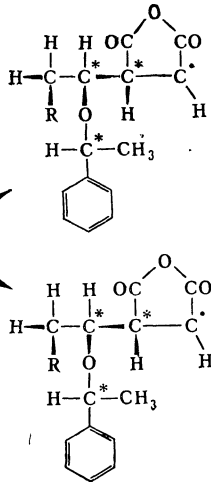
Иначе обстоит дело при образовании политактич. полимеров. При сополимеризации винилового мономера с 1,2-дизамещенным олефином в каждом звене возникают три истинно асимметрич. атома. Используя о. а. компонент, можно управлять их конфигурациями. Так, при радикальном иницировании получен сополимер L- α -метилбензилметакрилата и малеинового ангидрида, имеющий после удаления L- α -метилбензильных групп положительное вращение:



где R = H или $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$

Механизм асимметрической индукции при асимметрической стереоспецифической сополимеризации такого типа показан схемой, иллюстрирующей акт присоединения молекулы малеинового ангидрида к радикальному концу цепи его сополимера с L-α-метилбензилвиниловым эфиром:

На этой стадии возникают сразу два новых асимметрич. центра. Теоретически возможно образование четырех пространственных изомеров (на схеме показаны два из них), однако стереоспецифичность полимеризации и асиммет-

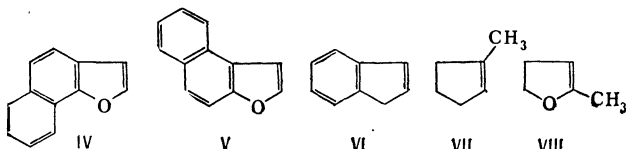


рич. индукция о. а. бокового заместителя приводят к образованию только одного. Даже после удаления боковых групп полимер проявляет оптич. активность.

О. а. компонент, ответственный за асимметрич. индукцию при полимеризации, может не являться частью молекулы мономера, а входить в состав катализатора полимеризации; при этом катализатор должен контролировать стадию роста цепи. Если же катализатор способен контролировать только стадию иницирования (как, напр., в случае использования о. а. ацильных перекисей), то его влияние быстро падает с ростом цепи. Статистич. рассмотрение такого процесса показывает, что оптич. активность полимера стремится к нулю с ростом мол. массы.

Пример успешного асимметрич. синтеза полимера с помощью о. а. катализатора катионно-координационного типа (контролирующего стадию роста) — полимеризация бензофурана на катализаторе $AlCl_3$ -L-β-фенилаланин. Полимер III имеет диэноантич. структуру, все атомы углеродной цепи асимметричны.

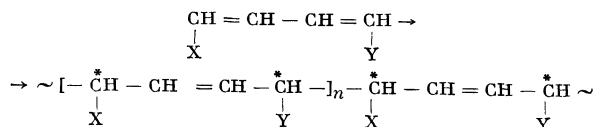
Бензофуран относится к циклич. мономерам, гомополимеры к-рых имеют истинные асимметрич. атомы в цепи. Проведена асимметрич. полимеризация мономеров, аналогичных бензофурану — α- и β-нафтофураны (IV, V), однако получить О. а. п. индена (VI), 1-метилциклопентена (VII) или 4,5-дигидро-1-метилфурана (VIII) пока не удалось.



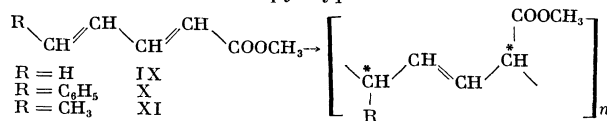
Очевидно они образуют полимеры дисиндиотактич. структуры. В синдиотактич. цепях вклады асимметрич. R- и S-атомов цепи в оптич. активность полимера взаимно компенсируются.

К др. типу мономеров, образующих при гомополимеризации цепи с истинными асимметрич. атомами, относятся сопряженные диены с заместителями в положении 1 или 1,4. Присоединение таких диенов к цепи

приводит к возникновению одного или двух асимметрич. атомов соответственно:

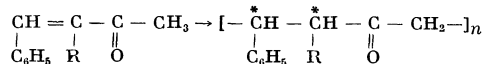


Так, о. а. изотактич. полимер *транс*-пентадиена-1,3, имеющий 1,4-*цис*-структуру, получен при использовании смешанного катализатора триэтилалюминий — (—)-тетраметилат титана. Полимеризация метилового эфира β-винилакриловой к-ты (IX), *транс*, *транс*-β-стирилакриловой к-ты (X) и *транс*, *транс*-сорбиновой к-ты (XI) в неполярных растворителях под воздействием о. а. (R)-2-метилбутиллития или комплекса бутиллития с (—)-ментилатом натрия или (—)-ментилэтиловым эфиром также приводит к О. а. п. 1,4-*транс*-эритро-диэноантич. структуры:



Озонолизом полимеров получены о. а. фенил- и метилантарная к-ты (оптич. чистота 6%), что подтверждает осуществление асимметрич. синтеза. По катионному механизму с использованием комплекса VF_3 с (—)-ментолом осуществлена асимметрич. полимеризация 1-фенил-4-метилбутадиена-1,3.

Миграционной полимеризацией бензальацетона и α-бензальметилэтилкетона в присутствии (—)-ментилата лития получены о. а. поликетоны:



Т. о., для осуществления асимметричной стереоспецифич. полимеризации симметричных мономеров необходимо выполнение след. условий: 1) в полимерной цепи возникают истинно асимметрич. атомы; 2) индуцирующий асимметрич. центр имеет «сильно различающиеся по размеру заместители»; 3) индуцирующий асимметрич. центр располагается возможно ближе к активному комплексу (растущий конец цепи — инициатор — мономер) или, лучше, входит в его состав. Каталитич. системы гетерогенного или гомогенного ионно-координационного типа обеспечивают образование таких комплексов и, как следствие, высокую стереорегулярность полимеризации; 4) темп-ра полимеризации возможно более низкая, чтобы уменьшить конформационную подвижность реагирующих компонентов. Последние три условия справедливы и для стереоселективной полимеризации рацемич. мономеров.

Попытка осуществления «абсолютного» асимметрич. синтеза полимера (без применения химич. асимметризирующих веществ) оказалась безуспешной: сополимеризация стирола с малеиновым ангидридом под воздействием поляризованного β-излучения привела к оптически недействительному полимеру.

Исследование методом спектрополяриметрии

Спектрополяриметрия — один из наиболее эффективных методов изучения конформации О. а. п. в растворе. Наиболее успешно этот метод применялся при исследовании полипептидов, где удалось установить прямую зависимость между степенью спирализации макромолекулы и значением константы b_0 в ур-нии Моффита и Янга ($b_0 \approx -630^\circ$ для 100%-ной правоспиральной конформации). Явления перехода спираль — статистич. клубок, диссоциации, ассоциации, денатурации и ренатурации полипептидов и белков исключительно сильно отражаются на оптич. активности их

Точное выражение молекулярных оптич. постоянных возможно лишь в рамках квантово-механич. анализа. Для этого необходимо иметь сведения об энергетич. уровнях макромолекулы и вероятностях перехода между ними, т. е. ключ к раскрытию О. с. молекул дает частоты и интенсивности линий в ее спектре. В основе молекулярной оптики лежит спектроскопия.

Несмотря на ряд достижений квантово-механич. описания нек-рых О. с. вещества (напр., дисперсии света), такое описание не удается осуществить из-за математич. трудностей. Однако квантово-механич. рассмотрение явлений молекулярной оптики показало принципиальную возможность применения именно в оптике классич. моделей. Такие модели непригодны для точных расчетов, однако соответствие между результатами квантово-механич. и классич. рассмотрений оптич. явлений дает возможность построить полуэмпирич. теорию молекулярно-оптич. явлений, дающую не только качественное, но и количественное их объяснение.

О. с. среды определяются строением электронной оболочки молекул, из к-рых построена эта среда. При частотах видимого диапазона порядка 10^{14} гц «оптический электрон» (т. е. электрон, слабо связанный с атомом, но не свободный) способен следовать за колебаниями поля. Его смещение \vec{l} создает дипольный момент \vec{p}

$$\vec{p} = e\vec{l} \quad (1)$$

где e — заряд электрона.

Оптич. постоянные среды (напр., показатель преломления) связаны с усредненными значениями молекулярных постоянных, из к-рых наиболее важной является полярность α

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (2)$$

где \vec{E} — напряженность электрич. поля. Поляризуемость молекулы α характеризует способность ее электронной оболочки деформироваться под действием внешнего электрич. поля. Средняя поляризуемость $\bar{\alpha}$ тесно связана с др. важной оптич. постоянной среды — молекулярной рефракцией R

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = N_A \frac{4\pi}{3} \bar{\alpha} \quad (3)$$

где n — показатель преломления, M — мол. масса, ρ — плотность вещества, N_A — число Авогадро. Правая часть выражения (3) показывает независимость R от ρ , а следовательно от темп-ры и давления. Важно отметить, что R относительно мало меняется при изменении агрегатного состояния вещества. Для молекул органич. соединений в большинстве случаев R можно представить в виде суммы рефракций (а значит и поляризуемостей) различных элементов этой молекулы, напр. атомов, ионов или валентных связей. Аддитивность R выполняется не всегда, однако отклонения во многих случаях незначительны. Это объясняет большую роль рефракции при изучении структуры молекул. Величина R зависит от длины волны света, однако аддитивность R , измеренных для одних и тех же длин волн, сохраняется. Значения R , экстраполированные к бесконечной длине волны, сопоставимы с молекулярной поляризацией в статич. поле.

Отклонение от аддитивности (разность наблюдаемой R и вычисленной в предположении аддитивности рефракций связей $R_{адд}$) наз. экзальтацией рефракции:

$$\Delta R = R - R_{адд} \quad (4)$$

Значение ΔR характеризует сильное взаимодействие электронов, формально принадлежащих различным связям в молекуле, и может служить мерой такого взаимодействия, напр. мерой эффективности сопряжения.

Оптические постоянные макромолекул

Цепная макромолекула — сложный статистич. ансамбль мономерных звеньев; при его описании пользуются средними эффективными параметрами, величины к-рых зависят от степени заторможенности внутреннего вращения атомных групп и атомов вокруг единичных связей цепи. Строгая оценка О. с. макромолекулы чрезвычайно сложна.

Оптическая поляризуемость. Важнейшие О. с. полимеров зависят от тензорной величины — оптич. поляризуемости, и многие из этих свойств представляют собой проявление анизотропии этого тензора. Тензор поляризуемости молекул низко- и высокомолекулярных соединений является тензором второго ранга.

О. с. полимеров и близких им по строению низкомолекулярных соединений, как правило, различаются не сильно. Лишь нек-рые О. с., связанные с размером макромолекул, их цепным строением и огромным конформационным набором, выражены для полимерных систем сильнее, чем для соответствующих низкомолекулярных соединений. К таким свойствам относятся рассеяние света р-рами полимеров, двойное лучепреломление в потоке, фотоупругость и нек-рые др. динамо-оптич. свойства. Во то же время поглощение света, комбинационное рассеяние и др. свойства слабо отличаются от свойств соответствующих низкомолекулярных моделей. При решении конкретных задач молекулярной оптики низкомолекулярных соединений необходимо статистич. усреднение тензора поляризуемости молекул по их различным пространственным ориентациям. При рассмотрении составляющих тензора поляризуемости макромолекул, кроме вышеуказанного усреднения, суммируют тензорные составляющие отдельных связей или групп по конформациям макромолекулы и находят инварианты тензора, определяющие рассматриваемое О. с. В основе такого усреднения лежит поворотнo-изомерная модель макромолекулы, предложенная М. В. Волькенштейном.

Оптическая анизотропия (О. а.) и анизотропия тензора поляризуемости (А. т. п.). Вектор \vec{r} , соединяющий концы макромолекулы, является направлением преимущественной ориентации составляющих ее статистич. сегментов. Если поляризуемость сегмента вдоль его оси α_1 не равна поляризуемости в поперечных направлениях α_2 , то это приводит к различию поляризуемостей β_1 и β_2 всей макромолекулы соответственно вдоль и перпендикулярно \vec{r} , причем О. а. макромолекулы

$$\beta_1 - \beta_2 = \frac{3}{5} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (5)$$

близка к О. а. сегмента.

Согласно определению, статистич. сегмент состоит из жестко сочлененных мономерных звеньев, находящихся в предельно вытянутой конформации. Поэтому

$$\alpha_1 - \alpha_2 = S(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \quad (6)$$

где α_{\parallel} и α_{\perp} — соответственно продольная и поперечная поляризуемости мономерного звена, S — коэфф., характеризующий положение системы координат, связанной с макромолекулой, по отношению к лабораторной системе координат.

Оптически анизотропные связи, особенно несимметрично расположенные в мономерном звене, вызывают О. а. всей макромолекулы. Аддитивность средней поляризуемости (рефракции) есть отражение свойств инварианта тензора поляризуемости — его следа. Др. инвариант тензора поляризуемости — его А. т. п. (γ^2 — см. ниже) — не обладает свойством аддитивности, т. к. зависит от валентных углов между связями в макромолекуле.

А. т. п. макромолекулы зависит только от А. т. п. отдельных связей, но не от их следов. Аддитивность

векторов дипольных моментов и тензоров поляризуемости (а также их производных по нормальным координатам) лежит в основе т. н. валентно-оптич. схемы.

Инварианты — след и γ^2 — дают молекулярную рефракцию и двойное лучепреломление, появляющиеся под действием внешних силовых полей. Первая величина определяется через среднюю поляризуемость $\bar{\alpha} = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{3}$, вторая равна

$$\gamma^2 = 0,5[(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_1 - \alpha_3)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2] \quad (7)$$

Обе величины эффективные.

При определении тензора поляризуемости макромолекулы за основу принимают тензор поляризуемости связи, к-рый в системе координат этой связи не зависит от конформации цепи. Затем рассматривают группу связей i . Внутри группы рассчитывается суммарный тензор поляризуемости группы α_i , не зависящей в системе координат группы от конформации всей цепи. Взаимная ориентация связей в группе должна быть фиксирована и задается геометрией цепи (длинами связей и валентными углами), т. е. в группу должны входить связи, исходящие из одного атома. Тензор поляризуемости макромолекулы получается суммированием по всем конформациям цепи вкладов всех связей или групп, входящих в цепь.

Анизотропия статистич. сегмента в реальной полимерной цепи — величина эффективная, зависящая от условий внутреннего вращения. Цепи с заторможенным внутренним вращением и фиксированными валентными углами более анизотропны, чем свободно-сочлененные.

Рассмотренные оптич. постоянные изолированной макромолекулы и служат основой для характеристики О. с. полимеров.

Оптические постоянные упруго растянутой сетки. Физич. картина растяжения аморфных нестеклообразных полимеров как равновесного процесса предполагает объединение макромолекул в сетку. При отсутствии сетки как системы контактов анизотропия, вносимая растяжением, устранилась бы вследствие релаксационных явлений. Цепная молекула становится элементом сетки, поперечные связи к-рой сохраняются достаточно долго по сравнению со временем воздействия и наблюдения. В нерастянутой сетке система цепей считается изотропной. Общее рассмотрение О. а. изотропно и однородно растянутой сетки макромолекул проводится также методом конформационного усреднения. Растянутая сетка в среднем анизотропна; в общем случае средний тензор поляризуемости $[\bar{\alpha}]$ отдельных цепей не является скалярным тензором (т. е. он не изотропен). Макроскопич. поляризуемость представляет собой сумму средних вкладов различных цепей, входящих в исследуемый образец.

Отправной геометрич. характеристикой при расчете компонентов тензора поляризуемости вдоль вектора длины цепи \vec{r} служит средний квадрат косинуса углов между \vec{r} и направлениями связей. Три главных значения тензора деформации или соответствующие им три главных растяжения $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ полностью характеризуют деформацию. Реальная сетка в состоянии покоя характеризуется функцией распределения векторов длин цепей сетки $W(\vec{r})$. До растяжения функция симметрична. После растяжения структура сетки характеризуется новой функцией распределения $W'(\vec{r}')$, причем векторы \vec{r}' преобразуются в векторы \vec{r}'' , слагающие к-рых связаны соотношением

$$\vec{r}'_i = \lambda_i \vec{r}_i \quad (8)$$

Цепи, характеризуемые одним и тем же вектором длины \vec{r} , могут иметь большое число различных конформаций,

согласующихся с \vec{r} . Можно считать, что по отношению к такому набору цепей вектор \vec{r} является в среднем осью цилиндрич. симметрии. Отсюда следует, что усредненный тензор оптич. поляризуемости цепей должен иметь диагональную форму в такой системе координат, где одна из осей параллельна \vec{r} (две другие перпендикулярны). Средний тензор поляризуемости в такой системе координат имеет вид

$$[\bar{\alpha}] = \begin{bmatrix} \bar{\alpha}_r & 0 & 0 \\ 0 & (3\bar{\alpha} - \bar{\alpha}_r)/2 & 0 \\ 0 & 0 & (3\bar{\alpha} - \bar{\alpha}_r)/2 \end{bmatrix} \quad (9)$$

где $\bar{\alpha}_r$ — среднее значение поляризуемости в направлении \vec{r} . Тензор α можно также определить как усредненное по всем конформациям цепей значение поляризуемости, когда цепи имеют фиксированное значение вектора \vec{r} и не подвергнуты каким-либо др. ограничениям вследствие переплетений с соседними цепями.

В теориях О. с. предполагается, что тензоры поляризуемости групп аддитивны и инвариантны относительно изменения конформации цепи.

Трудности применения модели свободно-сочлененной цепи к растягиваемой сетке частично преодолеваются поворотной-изомерной теорией. При растяжении происходит изменение исходного конформационного набора макромолекул и затем уменьшение амплитуд крутильных колебаний около положения каждого звена, отвечающего минимуму потенциала внутреннего вращения.

Основные оптические свойства полимеров

Прозрачность (П.) — характеристика полимера, показывающая, какая доля падающего на его поверхность светового потока проходит без изменения направления через слой определенной толщины.

П. учитывает как поглощение, так и рассеяние света и отличается от пропускания — более общей характеристики (тонкий слой непрозрачного вещества может пропускать рассеянные на неоднородностях лучи, изменившие свое первоначальное направление). Максимальная П. полимеров в видимом диапазоне спектра составляет 92—94%. См. также *Органическое стекло*.

Стеклообразные аморфные полимеры обычно прозрачны и бесцветны (при темп-рах ниже темп-ры стеклования). П. высокоэластич. полимеров встречается реже. Кристаллизация вызывает увеличение мутности, у полимеров появляется молочно-белый оттенок (напр., в полиолефинах). Уменьшение П. связано с появлением оптич. неоднородностей как на поверхности (сколы, трещины, серебрение, царапины), так и в объеме полимерных материалов.

Р-р полимеров при концентрации менее 1% обычно прозрачны. С увеличением концентрации мутность возрастает плавно или скачком в области фазовых переходов. Эти переходы м. б. связаны с внутримолекулярными конформационными переходами или с разделением р-ра на фазы при достижении критич. концентрации смещения полимера с растворителем (при данных темп-ре и мол. массе). Титрование по мутности — метод определения мол. массы, полидисперсности. Регистрация отдельной фракции при *фракционировании* основана на изменении П. р-ра полимера соответствующей мол. массы при добавлении осадителя.

В р-рах полимеров при определенной темп-ре, близкой к темп-ре, при к-рой происходит высаживание полимера, появляется критич. оппалесценция — резкое возрастание мутности вследствие рассеяния света на флуктуациях плотности и концентрации в области фазового перехода. Обратимое изменение П. при термич. воздействиях наблюдается в нек-рых коллоидных р-рах полимеров; молекулярный механизм явления — термокоагуляция дисперсной фазы полиме-

ра, имеющего ограниченную растворимость. Производные поливинилового спирта (поливинилэтилалаты) в смеси метиловый спирт — вода прозрачны при комнатной темп-ре и снижают светопропускание до 2—3% при 30 °С. Возможно изменение светопропускания до 30—40% на 1 °С в интервале 2—3 °С.

П. гетерогенных полимерных систем определяется их совместимостью: появление мутности указывает на недостаточную совместимость. Количественная характеристика П. — коэффициент светопропускания — отношение потока излучения, вышедшего из слоя полимера, к потоку, падающему на его поверхность.

П. органич. полимеров сравнима с П. лучших сортов неорганич. стекол, а в УФ-диапазоне превышает ее.

Показатель преломления (П. п.). Известно, что свет в веществе движется медленнее, чем в вакууме. Этот факт учитывается введением показателя преломления

$$n = \frac{C}{C'} = \frac{\sin \varphi}{\sin \varphi'} \quad (10)$$

где C — скорость света в вакууме, C' — скорость света в веществе, φ и φ' — углы падения и преломления света соответственно.

Под действием электрич. поля \vec{E} световой волны в молекулах среды индуцируются электрич. диполи, совершающие вынужденные колебания с частотой, равной частоте воздействующей световой волны. Эти диполи являются источниками вторичных световых волн. В результате сложения первичной волны и всех вторичных волн возникает результирующая волна, к-рая внутри среды распространяется в соответствии с законами преломления, а вне ее — в соответствии с законами отражения. Молекулярная теория объясняет т. обр. отсутствие света по направлениям, отличным от направлений преломленного и отраженного лучей. Это справедливо лишь при условиях равномерного распределения молекул вещества по объему и малости расстояний между ними по сравнению с длиной световой волны. Только при этих условиях (вследствие интерференции когерентных вторичных волн) свет гасится по всем направлениям, кроме предписанных законами геометрич. оптики.

При прохождении через среду электромагнитная волна затухает, т. е. выходит из среды, потеряв часть своей энергии. Для описания этого явления пользуются понятием комплексного П. п.

$$n = n' - in'' \quad (11)$$

где n' и n'' вещественны.

Величина n' определяет преломленную часть световой волны, а n'' описывает поглощение (или «ослабление») электромагнитной волны. Величина n'' учитывает процессы поглощения, отражения и аномальной дисперсии света. Ее иногда наз. коэффициентом поглощения.

С П. п. связана молекулярная рефракция нерастворенного аморфного полимера (см. ур-ние 3). П. п. зависит от длины волны падающего излучения и плотности полимера, меняющейся с темп-рой. В области олигомеров n зависит от мол. массы M . По достижении некоего M эта зависимость исчезает.

Существование поворотных изомеров не оказывает влияния на n , т. к. их молекулярные рефракции одинаковы. Конфигурационная стереоизомерия, напротив, сказывается на величине n .

Для р-ров полимеров n возрастает с ростом концентрации c линейно в достаточно большой области концентраций:

$$n_c = n_0 + \left(\frac{dn}{dc}\right) c \quad (12)$$

где n_c — П. п. при данной концентрации c ; n_0 — П. п. растворителя; dn/dc — инкремент показателя преломления (И. п. п.).

Первая производная n по выбранному направлению наз. градиентом показателя преломления (Г. п. п.) по данному направлению. Г. п. п. регистрируется в оптич. методах исследования макромолекул. Непрерывность регистрации n возможна, т. к.

$$\frac{dn}{dx} = \frac{dn}{dc} \cdot \frac{dc}{dx} \quad (13)$$

т. е. распределение n вдоль координаты x следует за распределением концентрации.

Измерение И. п. п. — необходимый этап определения мол. массы по рассеянию света и независимый способ определения концентрации полимера в р-ре. И. п. п. бинарных сополимеров определяется соотношением:

$$\frac{dn}{dc} = \left(\frac{dn}{dc}\right)_1 (1 - X_2) + \left(\frac{dn}{dc}\right)_2 X_2 \quad (14)$$

где X_2 — «молярная» доля второго компонента в макромолекуле сополимера. Аддитивность dn/dc позволяет в макромолекуле сополимера определить средний состав сополимеров с точностью до 2—3%. Однако метод не отличает истинный сополимер от примесей (гомополимеров).

Наиболее распространенные методы определения n — рефрактометрия и интерферометрия. Для специальных условий n определяют по отношению к стандартной атмосфере. У большинства полимеров n близок к 1,5; для полиметилметакрилата при 20 °С $n_D^{20} = 1,4881$ (D — желтая линия спектра натрия, $\lambda = 589,3$ нм). Максимальные $n = 1,6$ —1,7 имеют феноло-фурфурольные и феноло-формальдегидные полимеры; минимальные $n = 1,34$ —1,35 — фторопласты.

Учет n полимеров в первую очередь требуется в пленочной электронике (печатные схемы) и оптоэлектронике; при автоматизации химич. процессов (контроль процесса по непрерывному измерению n); при конструировании двумерных (плоских) оптич. схем (в оптич. ЭВМ и т. д.); в волоконной оптике (особенно в оптич. преобразователях).

Дисперсия показателя преломления (Д.) — зависимость n от частоты ω падающего света. Эта зависимость выражается соотношением

$$n = 1 + \text{Const} \sum_k \frac{N_k}{\omega_k^2 - \omega^2 + i\delta_k \omega} \quad (15)$$

где ω_k — собственная круговая частота электронов, число k -рых в единице объема равно N_k ; δ_k — коэфф. затухания. Выражение (15) показывает, что n изменяется с частотой падающего света. По этой причине призмы разлагают («диспергируют») свет в спектр. Появление члена, описывающего затухание, объясняет мнимую часть показателя преломления (см. ур-ние 11). Выражение (15) для показателя преломления справедливо для большого числа веществ.

Везде, за исключением области, где ω очень близко к одной из резонансных частот ω_k исследуемой системы, зависимость n от частоты падающего света «нормальная», т. е. наклон кривой $n = f(\omega)$ положителен. Вблизи резонансных частот этот наклон становится отрицательным. Убывание n при увеличении ω наз. аномальной дисперсией.

Д. необходимо учитывать при конструировании полимерных деталей оптич. приборов; при изготовлении фотопроводящих полимерных слоев; фоточувствительных слоев из взвешенных в слое пластика частиц сульфида или селенида кадмия; при передаче световых изображений по оптич. волноводам. Измерение Д. — метод исследования биополимеров.

Отражение света (О.). Если свет падает из среды a и отражается от оптически менее плотной среды b , то $n_b/n_a < 1$. Определенному значению предельного угла O . соответствует полное внутреннее отражение (П. в. о.) — когда практически весь световой поток возвращается в среду a .

Однослойные полимерные пленки не могут быть непосредственно использованы в качестве хороших отражателей (необходима металлизация задней поверхности прозрачного покрытия). Однако многослойные полимерные пленки, толщина слоев сравнима с длиной световой волны, имеют очень высокую отражательную способность, сравнимую с этой характеристикой для металлизированных полимерных пленок. При этом многослойные пленки взаимодействуют со светом как дифракционная решетка.

На матовой поверхности полимера свет диффузно отражается от нерегулярно расположенных шероховатостей. При регулярном нанесении штрихов на металл с последующим снятием с него репки — затвердевшей (после нанесения расплава) полимерной пленки — образуются периодич. дефекты поверхности, способные давать дифракционные спектры О. При определенных соотношениях ширины штриха и расстояния между штрихами можно получить полимерные репки, пригодные для спектральных приборов.

Селективное О. применяется для дискретного отклонения светового луча в системах оптич. обработки информации, в растровой оптике. Зонные пластинки для дифракционной оптики изготавливаются из прозрачных полимеров.

П. в. о. в полимерах используется при конструировании отражателей на автомашинах, дорожных заказах. В оптич. волокнах световой поток после многократных отражений выходит через торец волокна практически без потери энергии. Полистирольные волокна переменного сечения идут на изготовление фокусирующих (фоконы) и увеличивающих апертуру (афоконы) гибких волоконных кабелей.

Поглощение света (П. с.) и цветность. П. с. — потеря энергии потоком света, проходящим через среду, вследствие превращения этой энергии в различные формы внутренней энергии или в энергию вторичного излучения. Направление потока вторичного излучения и его спектральный состав (совокупность частот) отличаются от падающего излучения.

Интенсивности падающего света I (частота ν_0) и прошедшего слоя z — I_z связаны соотношением Ламберта — Бугера

$$I_z = Ie^{-kz} \quad (16)$$

Для р-ров полимеров во многих случаях справедлив закон Бера, согласно к-рому поглощение k_ν света р-ром пропорционально концентрации c полимера:

$$k_\nu = K_\nu c \quad (17)$$

Коэфф. пропорциональности K_ν связан со строением индивидуальной молекулы и с межмолекулярным взаимодействием.

Метод изучения мутности — исследование зависимости интегрального П. с. от частоты света ν — позволяет в конц. р-рах и дисперсных системах определять размеры и полидисперсность частиц.

Квантово-механич. теории рассматривают строение электронных оболочек атомов и молекул в нормальных и возбужденных состояниях для объяснения П. с. и цвета. Основными представлениями являются понятие о гибридизации электронных орбит с образованием атомом углерода π -связей (сопряженных двойных связей) и σ -связей, различающихся по пространственной конфигурации. Органич. полимеры, не содержащие сопряженных связей, прозрачны и неокрашены. В полимерах с сопряженными связями π -электроны имеют высокую подвижность в пределах цепи сопряжения и сравнительно небольшую энергию возбуждения. Это объясняет цвет полимеров с сопряженными связями (черный или коричневым). Часть энергии световой волны, проходящей через такие полимеры, теряется, что вызывает сильное П. с. Цвет м. б. обусловлен так-

же входящими в состав макромолекулы хромофорными группами, содержащими π -электроны и неподеленные электронные пары гетероатомов. Стабильность цвета зависит от химич. стабильности хромофорных групп, условий переработки и светостойкости полимера.

Спектры — см. *Спектроскопия, Колебательная спектроскопия.*

Дихроизм — см. *Дихроизм.*

Люминесценция (Л.) — явление, при к-ром вещество, возбужденное световым или др. электромагнитным излучением, само испускает свет, причем время жизни вещества в возбужденном состоянии составляет не менее 10^{-10} сек.

В зависимости от длительности испускания света (после прекращения действия возбуждающего излучения) Л. делят на флуоресценцию (время испускания $< 10^{-3}$ сек) и фосфоресценцию ($> 10^{-3}$ сек). При понижении темп-ры флуоресцирующее вещество может стать фосфоресцирующим.

В зависимости от вида возбуждающего излучения Л. подразделяют на фотолюминесценцию (возбуждение видимым светом), катодолюминесценцию (катодными лучами), рентгенолюминесценцию (рентгеновыми лучами), радиолюминесценцию (радиоволнами), радиотермолюминесценцию (смотри *Термолюминесценция*), электролюминесценцию (электрич. полем). Иногда свечение появляется в результате химич. реакции (хемилюминесценция). Наибольшее распространение при исследовании полимеров получили *хемилюминесценция*, радиотермолюминесценция и катодолюминесценция. Последний метод позволяет наблюдать свечение твердых полимеров непосредственно в сканирующем электронном микроскопе и определять по характеру свечения и распределению люминесцирующих частиц надмолекулярную структуру полимеров. Разрешающая способность такого метода ~ 1000 Å.

В соответствующих условиях Л. проявляют многие полимеры. Л. не удается наблюдать лишь в тех случаях, когда возбужденное состояние молекулы способно к быстрому внутреннему перераспределению энергии возбуждения по собственным нормальным колебаниям. Среди полимеров таким свойством обладают, по-видимому, все карбоцепные и нек-рые гетероцепные полимеры, не содержащие в макромолекуле полиароматич. или линейных сопряженных структур.

Исследование Л. может дать ценную информацию при изучении свойств макромолекул, структуры надмолекулярных образований и релаксационных процессов в полимерах.

Специфич. О. с. люминесцирующих веществ описывается набором различных характеристик: спектры поглощения и люминесценции, поляризация высвечивания, поляризационные спектры, квантовый выход Л., время жизни вещества в возбужденном состоянии, затухание свечения, термич. высвечивание.

Поляризованная Л. — наиболее распространенный люминесцентный метод исследования полимеров. Он основан на частичной поляризации света, излучаемого люминесцирующей системой. Для наблюдения Л. в удобной для регистрации области спектра в полимерную систему часто вводят люминесцирующие метки (напр., производные антрацена), химически связанные или не связанные с макромолекулами. Изучение спектров люминесцентных меток, деполяризации Л. и поведения ориентированного полимера с меткой дает возможность определять конформационные характеристики и релаксационные свойства макромолекул в р-рах и блоке.

Рассеяние света (Р. с.) — распространение света в нек-рой среде по направлениям, отличным от направлений отраженной и преломленной волн. Различают два вида Р. с. — классическое (рэлеевское) и комбинационное. В отличие от люминесценции, классич. Р. с.

происходит без изменения длины волны. В однородной изотропной среде $P. c.$ не происходит.

Для полимеров характерно существование угловой зависимости интенсивности $P. c.$ (асимметрия) от изолированной молекулы во всем интервале λ (от видимого до рентгеновского диапазона). Интенсивность $P. c.$ — суммарная величина рассеяния от отдельных оптич. неоднородностей. Совокупность изотропных осцилляторов (даже при падении естественного света) дает плоско поляризованный рассеянный свет. Деполяризация $P. c.$ под углом 90° к направлению исходного пучка (другая особенность макромолекулы) — проявление анизотропии тензора ее поляризуемости.

В оптически однородных средах малые по сравнению с λ оптич. неоднородности — термич. флуктуации плотности — источник местных изменений показателя преломления и причина молекулярного (рэлеевского) $P. c.$ В области фазовых переходов оптич. неоднородности (долгоживущие гетерофазные флуктуации) — причина критич. опалесценции ($P. c.$ высокой интенсивности). Интенсивность $P. c.$ особенно велика в коллоидных системах, когда размеры частиц сравнимы с λ .

$P. c.$ полимерами под большими углами ($> 30^\circ$) — метод определения размеров макромолекулы, мол. массы, конформации, разветвленности, полидисперсности, взаимодействия с растворителем (см. *Светорассеяние*).

Малоугловое $P. c.$ полимерами появляется при преимущественном $P. c.$ в области малых углов (до 30°). Для него характерно образование диффузных пятен (оптич. неоднородности не имеют четких границ) или специфич. дифракционных картин: четырехлепестковых симметричных (для сферолитов), колец и рефлексов (для жидких кристаллов блоксополимеров). Малоугловое $P. c.$ — метод исследования кинетики образования, размеров (и формы) зародышей и надмолекулярных образований при кристаллизации, их деформации и разрушения при ориентации волокон и пленок; оно используется также при изучении образования долгоживущих ассоциатов и молекулярных комплексов в р-рах, реальных сеток в гелях, при исследовании фазовой сегрегации (микросинерезиса); при определении размеров монокристаллов полимеров в их взвесах, их полидисперсности и агрегации.

Комбинационное $P. c.$ ($K. p. c.$). Рассеяние, обусловленное флуктуациями поляризуемости молекул, проявляется как эффект модуляции рассеянного света собственными колебаниями молекул.

На практике исследуемую среду облучают монохроматич. светом и на фоне диффузного рассеяния регистрируют дискретные максимумы, частоты к-рых отличаются от частоты падающего света на величины собственных частот нормальных колебаний молекул. Интенсивное развитие $K. p. c.$ полимеров обусловлено введением в практику исследований лазерных источников света. Этот метод дает информацию о структуре рассеивающих молекул и о межмолекулярном взаимодействии.

Двойное лучепреломление — см. *Двойное лучепреломление*.

Эффект Керра — вынужденное постоянным и однородным электрич. полем двойное лучепреломление света (направленного поперек поля). Действие электрич. поля на молекулу обусловлено тем, что она обладает постоянным дипольным моментом и способна к статич. поляризации. Взаимодействие поля с дипольным моментом молекулы аналогично действию силы, к-рая приводит к растяжению полимерной цепи и обуславливает разность средних поляризуемостей в направлениях, параллельном и перпендикулярном этой силе. Для гибкоцепных полимеров (число мономерных звеньев в сегменте к-рых невелико) действие внешнего поля приводит к эффекту, мало отличающемуся от наблюдаемого в р-рах соответствующих низкомолекуляр-

ных соединений. Количественный анализ эффекта Керра основан на усреднении величины $\Delta\alpha$ по всем ориентациям и внутренним конформациям рассматриваемой цепи в поле.

В жесткоцепных макромолекулах ориентации полярных групп коррелированы на большом участке (сегмент велик), векторная сумма локальных групповых моментов значительна, т. е. молекула может иметь большой дипольный момент и проявлять анизотропию под действием электрич. поля.

Изучение эффекта Керра — метод определения вращательной подвижности, жесткости и упорядоченности макромолекул.

Фотоупругость ($\Phi.$). В отличие от низкомолекулярных соединений, аморфные полимеры проявляют $\Phi.$ — вынужденное механич. полем двойное лучепреломление. $\Phi.$ зависит от напряжения, молекулярной ориентации и анизотропии статистич. сегмента полимера, от степени сшивки. На определении $\Phi.$ основан метод исследования пространственных сеток в гетерогенных полимерных материалах, а также эластооптич. метод моделирования (изучение распределения напряжений на деталях из прозрачных пластмасс, имитирующих крупные детали и строительные конструкции), применяемой в технике и строительстве. См. *Фотоупругость*.

Оптическая активность — см. *Оптически активные полимеры*.

Магнитооптические явления. Эффект Коттона — Мутона — ориентационное двойное лучепреломление в магнитном поле, аналогичное эффекту Керра. Оно объясняется анизотропией тензора оптич. поляризуемости и диамагнитной восприимчивости. Это явление используется для исследования полимеризации стирола. По Эффекту Коттона — Мутона или дихроизму в магнитном поле можно определять коэфф. вращательного трения макромолекулы.

Лит.: Волькенштейн М. В., Молекулярная оптика, М. — Л., 1951; Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я., Структура макромолекул в растворах, М. — Л., 1964; Волькенштейн М. В., Конфигурационная статистика полимерных цепей, М. — Л., 1959; Флори П., Статистическая механика цепных молекул, пер. с англ., М., 1971; Encyclopedia of polymer science and technology, v. 9, N. Y. — La. o. J., 1968; Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, пер. с англ., М., 1966.

ОРГАНИЧЕСКОЕ СТЕКЛО (organic glass, glasklarer Kunststoff, verre organique) — технич. название прозрачных твердых материалов на основе органич. полимеров. К этой группе относят полиакрилаты, полистирол, полимеры алиловых соединений, поликарбонаты, сополимеры винилхлорида, сополимеры нек-рых эфиров целлюлозы и др. В пром-сти под «органическим стеклом» чаще всего понимают листовый материал, получаемый полимеризацией в массе метилметакрилата. Производство этого материала покрывает основные потребности в О. с.; выпуск остальных видов О. с. относительно невелик.

Получение. Полиметилметакрилатное О. с. получают радикальной полимеризацией метилметакрилата в массе в присутствии перекиси бензоила, перекиси лаурила, динитрила азоизомаляевой к-ты и др. В зависимости от назначения О. с. в состав полимеризационной смеси могут входить пластификаторы, красители, замутнители, стабилизаторы, а также др. акриловые мономеры. Наиболее распространенные пластификаторы — эфиры фталевой к-ты. Для окрашивания О. с. применяют жирорастворимые и дисперсные красители, растворимые в мономере и совместимые с полимером. Возможно применение нерастворимых в мономере пигментов. Замутнителями в производстве светорассеивающего О. с. служат полистирол и пигменты. Эфиры салициловой к-ты, производные бензотриазола, диоксибензофенона и т. п. являются светогильтрующими веществами, при использовании к-рых получают О. с., поглощающее ультрафиолетовое излучение. Сополимеризация

метилметакрилата с др. акриловыми мономерами или стиролом, а также введение термостабилизирующих добавок позволяют получить О. с. с термостойкостью до 200 °С.

Полимеризация метилметакрилата сопровождается значительной усадкой реакционной массы (до 23%), что могло бы привести к получению листов с дефектами. Поэтому процесс обычно проводят в два этапа. Вначале получают полимер невысокой мол. массы (т. наз. форполимер), представляющий собой сиропобразную жидкость с вязкостью 50—200 *мл·сек/м²*, или *спз.* Затем форполимер заливают в форму для получения листа; дальнейшая полимеризация форполимера сопровождается значительно меньшей усадкой. Аналогичный эффект достигается, если полимеризации подвергают р-р полиметилметакрилата в мономере (т. наз. сироп-раствор). Применение форполимера или сироп-раствора предотвращает также утечку реакционной массы из недостаточно уплотненных форм. Полимеризацию мономера в один этап осуществляют только в тех случаях, когда необходимо получить полиметилметакрилатное О. с. очень высокой оптич. прозрачности.

Все необходимые ингредиенты О. с. вводят в форполимер или сироп-раствор. Полученную смесь тщательно перемешивают, вакуумируют для удаления пузырьков газа и фильтруют. Полимеризацию проводят в формах, собранных из двух листов полированного силикатного стекла, стали или алюминия, скрепленных зажимами, с проложенными между ними эластичными прокладками. Толщина эластичных прокладок определяет будущую толщину листа О. с. Полированное силикатное стекло применяют, если необходимо получить О. с. с поверхностью хорошего качества. В качестве материала для эластичных прокладок используют различные резины, пластики и пр. Форму либо оклеивают по краям плотной бумагой, либо по периметру формы укладывают резиновые или поливинилхлоридные трубки, изолированные от мономера покрытием или слоем бумаги, исключаяющим непосредственное соприкосновение мономера с трубкой. Устройство формы обеспечивает возможность усадки в одном направлении—по толщине формы. Форму, находящуюся в наклонном положении, заполняют через воронку точно отмеренной порцией полимеризационной смеси, герметически закрывают или заклеивают и помещают в камеры с циркулирующим теплым воздухом или в ванны с теплой водой (в нек-рых случаях темп-ра воздуха или воды может быть 18—20 °С).

Полимеризацию проводят в изотермич. условиях. Нарушение изотермич. режима может привести к перегреву формы, вскипанию мономера и т. наз. «разгаранию», т. е. образованию пузырчатой массы. Поэтому чем толще лист, тем медленнее и при более низкой темп-ре проводят полимеризацию.

Если отвод тепла осуществлять неравномерно, то глубина полимеризации в различных частях формы будет различной. В результате в листе возникнут напряжения, приводящие после нагревания к его деформированию и, следовательно, ухудшению оптических свойств. Темп-ра процесса зависит от типа форполимера, концентрации инициатора и толщины формы. Обычно полимеризацию в формах проводят медленно, часто в течение 24—48 ч, а в толстых слоях (более 50 мм) — неделями при 20—50 °С до конверсии мономера свыше 90%. Процесс завершают при темп-рах, близких к темп-ре размягчения полиметилметакрилата, т. к. при низких темп-рах диффузия непрореагировавшего мономера затруднена и поэтому даже за большой период времени невозможно полное превращение мономера.

По окончании полимеризации формы охлаждают до 50 °С и отделяют силикатные стекла от органического. Ориентацию осуществляют с помощью машин и прес-

сов различной конструкции, равномерно растягивая (обычно на 50—70%) или сжимая заготовки, разогретые до темп-ры, на 10—12 °С превышающей темп-ру размягчения. Ориентированные листы охлаждают под нагрузкой.

В отдельных случаях листы О. с. получают методом фотополимеризации с использованием сенсibilизаторов, напр. бензоина. Заполненные формы облучают УФ-светом до образования геля, после чего осуществляют процесс по обычной схеме.

Для производства стержней из полиметилметакрилатного О. с. полимеризационную смесь заливают в горизонтальные вращающиеся алюминиевые трубы, к-рые затем в вертикальном положении помещают в водяную ванну. Режимы полимеризации те же, что и при получении листового О. с. Изделия сложной конфигурации получают литьем под давлением или экструзией гранулированного полиметилметакрилата, синтезированного полимеризацией в массе или суспензии в присутствии регуляторов мол. массы.

При получении литьевого О. с. из сополимера метилметакрилата с акрилонитрилом сополимеризацию осуществляют в массе по такой же технологии, как и в производстве полиметилметакрилатного стекла. Полимеризацией в формах в присутствии перекисного катализатора получают изделия на основе диэтиленгликоль-*бис*-(аллилкарбоната); образующийся полимер практически не формируется и получить из него изделия сложной конфигурации др. методом не удается. Листы из полистирола, поликарбоната, сополимеров винилхлорида и эфиров целлюлозы получают экструзией, а изделия сложной конфигурации — литьем под давлением гранулированных или порошкообразных полимеров, полученных обычными методами.

Свойства. О. с. обладает сравнительно невысокой плотностью и малой хрупкостью, что является существенным преимуществом перед силикатным стеклом. Однако темп-ра размягчения О. с. значительно ниже, чем у силикатного стекла. Свойства нек-рых О. с. представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Свойства отечественных марок органического стекла из неориентированного полиметилметакрилата^а

Показатели	СОЛ ^б	СТ-1 ^в	2-55 ^г	Т-2-55 ^д
Плотность, <i>г/см³</i>	1,206	1,189	1,200	1,204
Прочность, <i>Мн/м²</i> (<i>кгс/см²</i>) при растяжении	71 (710)	78 (780)	92,5 (925)	100 (1000)
при статич. изгибе	99 (990)	118 (1180)	121 (1210)	120 (1200)
Ударная вязкость, <i>кдж/м²</i> , или <i>кгс·см/см²</i>	13,0	13,8	14,8	15,0
Теплостойкость, °С по методу ИФП	90—95	110—120	133—138	133—138
по Вика	105	130	144	—
по Мартенсу	—	85	120	—
Относительное удлинение, %,	3,6	4,0	2,8	3,3
Стрела прогиба, мм	6,1	10,8	8,1	6,3
Твердость по Бринеллю, <i>Мн/м²</i> (<i>кгс/мм²</i>)	215 (21,5)	237 (23,7)	299 (29,9)	274 (27,4)
Уд. теплоемкость, <i>кдж/(кг·К)</i> [<i>кал/(г·°С)</i>]	1,256 [0,413]	1,729 [0,413]	1,691 [0,404]	1,450 [0,375]
Темп-рный коэфф. линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$, °С ⁻¹	71	77	69	75,5

^а Физико-механич. показатели, характеризующие пластичность ориентированного полиметилметакрилатного О. с. со степенью вытяжки 50%, превосходят таковые для неориентированного О. с. в 3—5 раз. ^б Полиметилметакрилат, пластифицированный дибутилфталатом. ^в Полиметилметакрилат с добавкой фенолсалицилата для поглощения УФ-излучения. ^г Сополимер на основе метилметакрилата. ^д Термостабилизированный сополимер на основе метилметакрилата.

Таблица 2. Свойства сополимеров винилхлорида с метилметакрилатом (I) и полидиэтиленгликоль-бис-аллилкарбоната (II)

Показатель	I	II
Плотность, g/cm^3	1,40	1,32
Прочность при растяжении, Mn/m^2 (kg/cm^2)	50 (500)	35—42 (350—420)
Теплостойкость по Маргенсу, °C	40	—
Температурный коэфф. линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$, °C ⁻¹	80	87

О свойствах О. с. на основе сополимеров метилметакрилата с акрилонитрилом см. *Акрилонитриловые сополимеры*, на основе полистирола — *Стирола полимеры*, на основе поликарбоната — *Поликарбонаты*, на основе эфиров целлюлозы — *Этролы*.

Полиметилметакрилатное О. с. удовлетворительно переносит пребывание на воздухе в условиях 97%-ной влажности в течение 12 месяцев и старение в атмосферных условиях от 5 до 10 лет и более. Сополимер метилметакрилата с акрилонитрилом, поликарбонат, эфиры целлюлозы и сополимеры винилхлорида с эфирами метакриловой к-ты также обладают достаточной атмосферостойкостью. Полистирол менее атмосферостоек; при длительном воздействии солнечного света он желтеет и становится хрупким.

Среди оптич. свойств О. с. наиболее важны показатели преломления, оптич. прозрачность (светопрозрачность), оптич. искажения и фотоупругость.

Ниже приведены показатели преломления некоторых О. с., измеренные относительно воздуха в свете желтого дуплета Na ($\lambda=589-589,6$ нм (5890—5896 Å)):

Полиметилметакрилат	
непластифицированный	1,4895
пластифицированный	1,4920
Полиакрилат повышенной термостойкости	1,5466
Полиэтилметакрилат	1,4866
Сополимер метилметакрилата с акрилонитрилом	1,5096
Поликарбонат	1,5896
Полидиэтиленгликоль-бис-(аллилкарбонат)	1,4996
Ацетобутират целлюлозы	1,4754
Полистирол	1,5924
Феноло-формальдегидная отвержденная смола	1,7004

От одной поверхности листового полиметилметакрилатного стекла отражается 3,5—4% падающего светового потока, а от двух — 8%. Т. обр., оптич. прозрачность полиметилметакрилатного О. с. не может превышать 92% при условии, что рассеяние и поглощение света равны нулю.

Оптич. прозрачность полистирола, поликарбоната и полидиэтиленгликоль-бис-(аллилкарбоната) составляет до 90%, сополимера метилметакрилата с акрилонитрилом — 85%, сополимера винилхлорида с метилметакрилатом (винипроза) — 75%. Эфирцеллюлозные О. с. пропускают свет различной длины волны неодинаково. Так, оптич. прозрачность для излучений с длиной волны 300, 400, 500 и 600 нм составляет 12—20, 23—55, 70—80 и 85—90% (толщина образца 2,5 мм).

По оптич. прозрачности О. с. делят на прозрачные в блоке и прозрачные только в пленках (тонких листах). К первой группе относятся полимеры и сополимеры метилметакрилата, полистирол, поликарбонат и др. полимеры, обладающие незначительным поглощением света; ко второй — О. с. на основе эфиров целлюлозы, винипрозы, литые эпоксидные и феноло-формальдегидные стекла.

Рассеяние света с поверхности изделий из О. с. можно свести практически к минимуму при условии, что качество обработки поверхности аналогично качеству обработки полированного силикатного стекла.

Незаполненные О. с. прозрачны для рентгеновского и γ -излучения, а в тонких листах — для α - и β -излучения.

Под действием механич. нагрузок в первоначально изотропном О. с. возникает оптич. анизотропия и связанное с ней двойное лучепреломление (т. наз. явление фотоупругости). В результате на поверхности напряженного О. с. возникают радужные эллиптич. картины, к-рые мешают наблюдению через стекло. Наибольшей фотоупругостью обладают эпоксидные, феноло-формальдегидные и термостойкие полиакрилатные стекла; наименьшей — полиметилметакрилатные, полистирольные и поликарбонатные.

Оптич. искажения предметов, наблюдаемых сквозь О. с., связаны гл. обр. с невозможностью изготовить изделия из этих стекол с истинно плоскопараллельными поверхностями. В результате этого любое изделие из О. с. является в той или иной мере призмой, обладающей абсолютным (угловым) оптич. искажением. При падении пучка параллельных лучей света на изделие из О. с. с одинаковой или мало меняющейся по всей поверхности величиной абсолютного оптич. искажения прошедший свет останется параллельным. В этом случае единственным результатом оптич. искажения будет одностороннее смещение наблюдаемого предмета.

Приближение или удаление рассматриваемого предмета, его раздвоение или исчезновение, искривление линий, а также нарушение пропорций и формы предмета возможны только в том случае, когда изделие из О. с. обладает различной величиной абсолютного оптич. искажения в разных частях поверхности. На границе соединения двух листов О. с. с различной величиной абсолютного оптич. искажения возникает т. наз. искривление, или излом, линии горизонта.

Переработка. Листовое О. с. перерабатывают вакуумформованием, пневмоформованием и штампованием. Заготовку перед формованием нагревают до темп-ры, к-рую выбирают в интервале между темп-рами размягчения и деструкции полимера. В случае полиметилметакрилатного О. с. продолжительное разогревание заготовки t (в мин) м. б. ориентировочно определена по уравнению $t = 10 + 3d$, где d — толщина листа в мм. Оптимальная темп-ра формования зависит от метода формования, вида формовочного инструмента, окружающей темп-ры и времени выдержки. При формовании изделий из ориентированного О. с. перед разогревом лист закрепляют в массивной раме, в к-рой затем осуществляют формование. Используют также метод холодного формования.

Листовое О. с. можно подвергать всем видам механической обработки специально разработанным для этой цели инструментом. Напр., сверление отверстий в листовом полиметилметакрилате следует осуществлять сверлом с углом при вершине 120° при низких скоростях резания и подачах инструмента, охлаждая его 5%-ным водным р-ром эмульсола. При отсутствии специального инструмента механич. обработку О. с. осуществляют с применением инструментов и режимов, обычно используемых при обработке легких сплавов и дерева.

О. с. склеивают клеями, предназначенными для склеивания соответствующих полимеров, и сваривают встык или внахлест. При выборе правильных режимов сварки прочность шва при отрыве достигает 90% когезионной прочности материала. См. *Сварка, Склеивание*.

Для крепления листового О. с. в рамках остекляемых проемов разработаны различные способы. При жестком болтовом креплении О. с. прижимают к раме или каркасу при помощи болтов, винтов или заклепок, пропущенных через отверстия в стекле или специальные вырезы (фестоны). Этот способ относительно сложен, т. к. требует высокой точности совпадения отверстий или фестонов в О. с. с отверстиями в раме. Заворачивание болтов можно осуществлять только специальными тарированными гаечными ключами. При не-

соблюдении этих условий в стекле возникают напряжения, к-рые нельзя снять последующим отжигом смонтированной конструкции, т. к. жесткое крепление стекла препятствует его сокращению при остывании. Кроме того, О. с., жестко закрепленное болтами через отверстия, не имеет возможности перемещаться при эксплуатационных нагрузках и температурных перепадах.

При жестком безболтовом креплении О. с. прижим листа 1 (рис. 1) к каркасу или раме 4 осуществляют металлич. накладками 2, к-рые крепятся болтами 3.

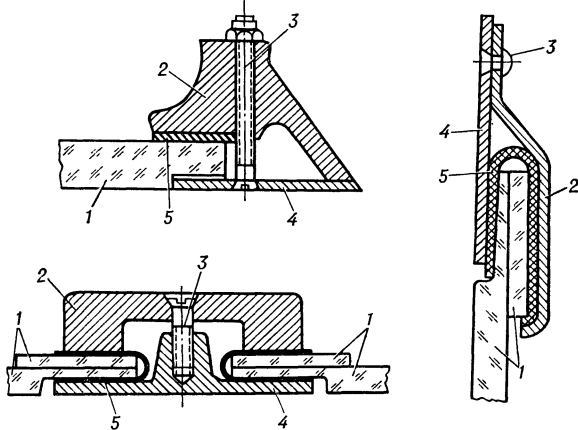


Рис. 1. Конструктивные варианты жесткого безболтового крепления листового органического стекла: 1 — лист органич. стекла; 2 — металлич. накладка; 3 — болт; 4 — каркас или рама; 5 — эластичная прокладка.

Этот вид крепления более совершенен, т. к. нет необходимости рассверливать отверстия в листе стекла, а возникающие в нем напряжения распределены более равномерно, чем в предыдущем случае.

Мягкое безболтовое крепление листового О. с. не приводит к возникновению напряжений в стекле в момент крепления и не препятствует деформации листа при эксплуатации. Мягкое крепление осуществляют след. образом: лента из полиамидной или полиэфирной ткани 2 (рис. 2, а) приклеивается к краю листа 1 при помощи полиуретанового или феноло-резорцино-

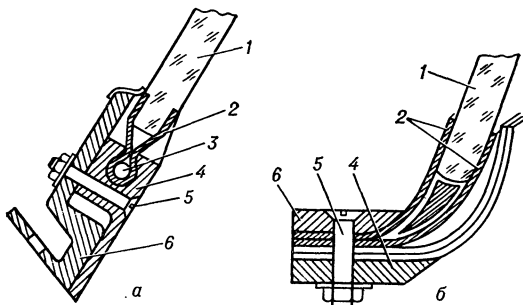


Рис. 2. Мягкое безболтовое крепление листового органического стекла (а — с шомполом; б — без шомпола): 1 — лист органич. стекла; 2 — лента из синтетич. ткани; 3 — шомпол; 4 — каркас или рама; 5 — болт; 6 — накладка.

вого клея. Образованная лентой петля вводится в канавку продольного профиля рамы 4 и закрепляется в ней шомполом 3. По др. варианту (рис. 2, б) синтетич. ткань 2 наклеивают по всему периметру листа и закрепляют ее между накладкой 6 и рамой 4 при помощи болта 5. Место соединения ленты с рамой промазывается тиоколовыми или кремнийорганич. герметиками.

Применение. Применение полиметилметакрилатного О. с. чрезвычайно разнообразно: в авиа-, автомобиль- и судостроении — как конструкционный материал; в пром-сти и гражданском строительстве — для остекления куполов, окон, веранд и декоративной отделки интерьеров зданий; в сельском хозяйстве — для остекления парников, теплиц и т. п.; в светотехнич. пром-сти — для изготовления защитных колпаков светильников; в медицинской пром-сти — для изготовления деталей приборов и инструментов, а также протезов; в химич. машиностроении и пищевой пром-сти — для изготовления труб; в оптике — в производстве линз и призм; в искусстве — для создания гравюр, скульптур и т. д.

О. с., поглощающее УФ-излучение, применяют в музеях для защиты экспонатов от разрушающего действия коротковолнового излучения.

Сополимер метилметакрилата с акрилонитрилом используют для изготовления корпусов приборов, безопасных смотровых куполов, деталей остекления самолетов, вагонов, автобусов и пр., предназначенных для работы под повышенными нагрузками.

Основные области применения прозрачного полистирола — изготовление мелких деталей для электро- и радиоприборов, линз для карманных фонарей, светильников, увеличительных стекол и предметов домашнего обихода.

Из полидиэтиленгликоль-бис-(аллилкарбоната) изготавливают линзы и стекла для очков. Поликарбонат применяют прежде всего там, где требуется высокая ударпрочность и теплостойкость, в частности для изготовления смотровых стекол, сигнальных светильников, защитных экранов, деталей и корпусов приборов и др.

Винипроз служит преимущественно для производства листов, прутков, труб. Его используют также для изготовления шкал, чертежных приборов, логарифмич. линеек, клише и матриц для типографских работ, для защиты фотосхем, светокопировальных работ, в картографии и для др. целей. Матированный продукт применяют для снятия копий с планов и вычерчивания на нем копий несмываемой тушью.

О. с. на основе эфиров целлюлозы применяют для изготовления защитных очков, светозащитных оконных стекол и штор, а также для покрытия рекламных щитов. Прозрачные формованные детали используют в производстве магнитофонов, радиоприемников и телевизоров.

Прозрачные модели из отвержденной эпоксидной или феноло-формальдегидной смолы, обладающие высокой фотоупругостью, применяют для определения напряженного состояния деталей машин и строительных конструкций.

Лит.: Ногн М. В., Acrylic resins, N. Y.—L., 1960; Перов В. В., Гудимов М. М., Ориентированное органическое стекло, М., 1961; Марек О., Томка М., Акриловые полимеры, пер. с чеш., М.—Л., 1966; Справочник по пластмассам, под ред. М. И. Гарбаря [и др.], т. 1—2, М., 1967—1969; Dębski W., Polimetakrylan metylu, Warsz., 1969; Конструкционные свойства пластмасс, под ред. Э. Бэра, пер. с англ., М., 1967; Конструкционные материалы, т. 2, М., 1964.

М. М. Гудимов, М. И. Фролова.

ОРГАНОВОЛОКНИТ (organovoloknit) — пластик, в к-ром наполнителем служат материалы из синтетических волокон (полиамидного, полиэфирного, полиакрилонитрильного, поливинилспиртового, полиимидного и др.). К О. не относятся слоистые материалы на основе бумаги из синтетич. волокон (о таких материалах см. *Органогетинакс*).

Термореактивный органоволокнит. Наполнителем для О. этого типа служат ткани различного плетения, нетканые материалы, маты, войлоки, жгуты, нити и др. В качестве связующего чаще всего используют полиэфирные и эпоксидные смолы, а для получения О.

с повышенной термостойкостью — феноло-формальдегидные смолы и полиимиды.

Модули упругости и температурные коэфф. линейного и объемного расширения наполнителя и связующего в О. близки. Поэтому в таких материалах остаточные напряжения, возникающие при изготовлении изделий, в 4—6 раз ниже, чем, напр., в стеклопластиках на основе того же связующего. Пористость отвержденных О. (отношение объема газовых микровключений к объему материала) не превышает 1—3%. Кроме того, О. обладает высокой ударной вязкостью и хорошей устойчивостью к распространению трещин. Указанные особенности обеспечивают высокую стабильность механич. свойств О. при резкой смене темп-р, а также при действии циклич. и ударных нагрузок.

По абсолютным величинам прочностных характеристик О. занимает промежуточное положение между *стекловолокнитом* и *волокнитом*. Однако его плотность в среднем на 30% меньше плотности стекловолокнита, так что О. по уд. прочностным характеристикам близок к стекловолокниту, а в нек-рых случаях превосходит его (табл. 1).

Используют в открытых ваннах с последующей сушкой и намоткой на оправку. В отдельных случаях пропитанный и высушенный наполнитель разрушается под действием связующего, поэтому его нельзя долго хранить в виде полуфабриката.

Термоактивные О. находят применение в электро- и радиопромышленности в качестве изоляционного и конструкционного материала, в авиа- и автостроении для изготовления перегородок, крыш, внутренних обшивок, сбрасываемых топливных баков, пулезащитной брони и пр. Высокая химич. стойкость и монолитность О. позволяет применять его в производстве труб, емкостей для хранения реактивов и др., а также в качестве коррозионностойкого покрытия корпусов судов, защиты фюзеляжа и крыльев самолетов от эрозии песком и образования вмятин на обшивке при взлете и посадке. О. используют в качестве теплозащитных покрытий ракет и космич. кораблей.

Термопластичный органоволокнит. Наполнителем для О. этого типа обычно служат ткани, маты, войлоки (степень наполнения 50—70% по объему) или мелко-рубленое волокно (степень наполнения 10—25% по

Таблица 1. Свойства отвержденных органоволокнитов на основе феноло-формальдегидной смолы

Показатели	Волокнит с наполнителем из хлопковой ткани	Органоволокнит с различными наполнителями				
		Ткани из синтетич. волокон низкой прочности*	Ткани из синтетич. волокон средней прочности**	Ткани из синтетич. волокон высокой прочности***	Маты на основе синтетич. волокон	Однонаправленно выделенное синтетич. волокно
Плотность, г/см ³	1,3—1,4	1,15—1,3	1,2—1,3	1,3—1,4	1,3	1,4—1,5
Теплостойкость по Мартенсу, °С	125	110—115	120	120	120—140	120
Прочность, Мн/м ² (кгс/см ²)						
при растяжении	85—100 (850—1000)	100—190 (1000—1900)	190—300 (1900—3000)	650—700 (6500—7000)	70—75 (700—750)	1300—1700 (13000—17000)
при сжатии	150 (1500)	75 (750)	110 (1100)	180—200 (1800—2000)	140—150 (1400—1500)	250—300 (2500—3000)
при изгибе****	160 (1600)	100—180 (1000—1800)	160—250 (1600—2500)	400—450 (4000—4500)	110—130 (1100—1300)	6000—9000 (60000—90000)
Модуль упругости при растяжении, Гн/м ² (кгс/см ²)	9,5—10 [(95—100)·10 ⁹]	2,5—8 [(25—80)·10 ⁸]	11—15 [(110—150)·10 ⁸]	35 [(350)·10 ⁸]	—	80 [800000]
Относительное удлинение, %	1,0	10—20	3—8	2—5	—	2
Ударная вязкость, кдж/м ² , или кгс·см/см ²	35—40	500—600	—	—	25—35	—
Водопоглощение за 24 ч, %	1,5	0,15—0,2	—	—	0,7—1,2	—

* Полиамидное, полиэфирное и полиакрилонитрильное волокна, применяемые в производстве товаров широкого потребления. ** Поливинилспиртовое волокно. *** Волокно на основе ароматич. полиамидов. **** Максимальное напряжение.

О. имеет сравнительно низкую прочность при сжатии и высокую ползучесть. Большинство О. обеспечивает длительную работу конструкций при нагружении, величина к-рого составляет не более 20—40% от разрушающего.

Большинство О. может длительно эксплуатироваться при 100—150 °С, а материалы на основе полиимидных и полиоксадиазольных волокон (см. *Термостойкие волокна*) — при 200—300 °С (после прогрева в течение 100—200 ч при 300 °С прочностные характеристики этих О. снижаются только на 50%). О. обладает высокой устойчивостью в агрессивных средах и во влажном тропич. климате. Уд. объемное и поверхностное электрич. сопротивление О. на 2—4 порядка, а электр. прочность на порядок выше, чем у волокнита на основе хлопкового волокна и того же связующего.

Технологич. схема производства О. такая же, как для стекловолокнита; она включает стадии подготовки наполнителя (удаление замасливателя и термофиксация волокна), пропитки его связующим в пропиточных машинах, открытых ваннах, смесителях и, наконец, сушки. Из пропитанного наполнителя прессуют листы и изделия. Фигурные изделия из О. изготавливают пропиткой сухого наполнителя связующим под давлением. При изготовлении труб *моноволокно* или ленту про-

питывают в открытых ваннах с последующей сушкой и намоткой на оправку. В отдельных случаях пропитанный и высушенный наполнитель разрушается под действием связующего, поэтому его нельзя долго хранить в виде полуфабриката.

Плотность О. этого типа на 40—60% ниже плотности стеклопластика на основе того же связующего, в то время как прочностные характеристики этих материалов (табл. 2) близки. Термопласты в результате наполнения их рубленным волокном значительно снижают ползучесть. Напр., ползучесть под нагрузкой 8 Мн/м² (80 кгс/см²) полиэтилена низкой плотности, наполненного на 20% по объему полиэфирным волокном, в 100 раз ниже, чем ненаполненного.

Химстойкость О. зависит в основном от типа связующего. Так, О. на основе полиэтилена и полипропилена стойки к действию воды, минеральных масел, большинства органич. растворителей, р-ров к-т; менее стойки в р-рах щелочей. Теплофизич. свойства О. также определяются в основном свойствами связующего.

Листовые О. с тканевым наполнителем, войлоком или матами изготовляют прессованием пакета [давление до 2 Мн/м² (20 кгс/см²)], состоящего из пленок термопласта, переложенных наполнителем. Детали несложной конфигурации готовят из описанных выше листов пневмо- или вакуумформованием. При производстве изделий сложной конфигурации заготовку из

Таблица 2. Свойства термопластичных органоволокнитов

Показатели	Полиамид П-68 + ткань из волокон ароматич. полиамида	Полиолефин + ткань из поливинилспиртового волокна	Полиамид П-68 + рубленое волокно ароматич. полиамида	Фторопласт + ткань из полиэтиленефталатного или полиимидного волокна	Полиэтилен + рубленое поливинилспиртовое волокно	Полиэтилен + рубленое стекловолокно
Плотность, г/см ³	1,1—1,2	1,10	1,1	1,76	0,98	1,3
Прочность, Мн/м ² (кгс/см ²) при растяжении	450—550 (4500—5500)	135—150 (1350—1500)	130—150 (1300—1500)	90 (900)	78 (780)	61 (610)
при изгибе	450 (4500)	110—120 (1100—1200)	140 (1400)	60 (600)	60 (600)	77 (770)
Модуль упругости при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²)	36 000 (360 000)	6800 (68000)	11 000 (110 000)	3200 (32 000)	3200 (32 000)	4000 (40 000)
Ударная вязкость, кДж/м ² , или кгс·см/см ²	120	95	26	—	40	17,4

пропитанного наполнителя собирают в матрице пресс-формы, где и прессуют под давлением 0,25—2,0 Мн/м² (2,5—20 кгс/см²). Изделия из О., наполненного рубленым волокном, получают экструзией, литьем под давлением и прессованием.

Термопластичные О. применяют в машиностроении для изготовления бункеров, баков, крышек, труб, фланцев, внутренних конструкций изделий и агрегатов, работающих в контакте с агрессивными средами. Изделия из О. на основе фторопластов работоспособны до 1000 ч при темп-рах от —60 до 250 °С на воздухе или до 500 ч при 200—250 °С в керосине или его парах.

Лит.: Гендрикс Г., в кн.: Армированные полимерные материалы, сб. переводов и обзоров из иностранной периодической литературы, М., 1968, с. 181—211; Пластики конструкционного назначения, под ред. Е. Б. Тростянской, М., 1974. В. В. Павлов, Г. П. Машинская, Л. А. Тетерева.

ОРГАНОГЕТИНАКС (organogetinaks) — слоистый пластик на основе бумаги из синтетических волокон.

Наполнителем для О. чаще всего служит бумага на основе волокон из ароматич. полиамидов и поливинилового спирта, связующим — феноло-формальдегидные и эпоксицидные смолы, полиимиды, а иногда также полиэфирные смолы и кремнийорганич. полимеры.

Комплекс физико-механич. свойств О. (таблица) определяется близостью характеристик наполнителя и связующего (напр., температурных коэфф. линейного

и объемного расширения, модуля упругости). В результате этого при нагревании и под действием различных нагрузок в О. не возникают растягивающие усилия, к-рые приводили бы к его растрескиванию. Остаточные напряжения в органогетинаксе также достаточно низки.

Основные преимущества О. перед гетинаксом обнаруживаются при работе в условиях повышенных темп-р (при комнатной темп-ре механич. характеристики этих материалов близки) и воздействию агрессивных сред. Напр., при нагревании до 120 °С в течение 30 мин гетинакс с феноло-формальдегидным связующим сохраняет только 50% исходной прочности при изгибе, в то время как для О. на основе бумаги из ароматич. полиамидов такая же потеря прочности за указанное время происходит при прогреве до 500 °С. Усадка О. в этих условиях не превышает 1—2%. Под действием прямого пламени О. разрушается, но не горит. Он устойчив к длительному (10 лет) термостарению при 220 °С.

О. обладают высокой водостойкостью. Размеры изделий из О. на основе бумаги из ароматич. полиамидов при работе на воздухе с 95%-ной влажностью увеличиваются менее чем на 2%.

Диэлектрич. характеристики О. мало меняются в условиях повышенной влажности и повышенных темп-р до 250 °С. Напр., электрич. прочность О. из бумаги на

основе ароматич. полиамида и полиимидного связующего практически не меняется при нагревании до 200 °С и уменьшается на 5% в результате прогрева при 250 °С. Диэлектрич. проницаемость О. практически не зависит от частоты и мало изменяется с ростом темп-ры до 200 °С, а тангенс угла диэлектрич. потерь в диапазоне температур от 20 до 220 °С и частот от 100 до 10⁵ гц на 2—3 порядка ниже, чем у гетинакса.

Технологич. схема изготовления листового О. включает пропитку бумаги на пропиточных машинах или в ваннах, сборку пакета из пропитанной бумаги и его прессование. При этом обычно соотношение (по массе) наполнитель : связующее составляет 1 : 1. При использовании бумаги с анизотропией свойств в продольном и поперечном направлениях (прочностные характеристики бумаги могут изменяться в 1,5—2 раза в зависимости от направления) пакет собирают таким образом, чтобы обеспечить получение О. с изотропными свойствами в плоскости листа.

Основные характеристики гетинаксов

Показатели	Органогетинакс		Гетинакс (бумага целлюлозная+феноло-альдегидное связующее)
	бумага из волокон ароматич. полиамида+полиимидное связующее	бумага из поливинилспиртового волокна+феноло-формальдегидное связующее	
Плотность, г/см ³	1,3	1,2—1,25	1,25—1,4
Прочность, Мн/м ² (кгс/см ²) при растяжении	155 (1550)	70 (700)	70—80 (700—800)
при изгибе	170 (1700)	135 (1350)	80—100 (800—1000)
Модуль упругости при изгибе, Гн/м ² (кгс/см ²)	5,5 (55000)	—	—
Ударная вязкость, кДж/м ² , или кгс·см/см ²	18,8 280	16	13 150
Деформационная теплостойкость, °С	—	—	—
Темп-рный коэфф. линейного расширения, °С ⁻¹	(2,1—8,6)·10 ⁻⁵	5,1·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁵
Водопоглощение за 24 ч, %	0,3—1,1	2,0	—
Уд. объемное электрич. сопротивление, ом·см	10 ¹⁶ —10 ¹⁷	—	10 ⁷ —10 ¹¹
Электрич. прочность, Мв/м, или кВ/мм	25—30	—	16
Диэлектрич. проницаемость при 1 Мгц	2,8	—	6,0
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 1 Мгц	0,015	—	0,05—0,1

Температурный режим прессования определяется природой связующего и обычно не отличается от режима прессования др. пластиков на основе этого же связующего. Время выдержки под давлением определяется из расчета 5—10 мин на 1 мм толщины листа. Особенность прессования О. заключается в применении большого числа подпрессовок для обеспечения лучших условий удаления летучих (наполнитель в О. характеризуется низкой газопроницаемостью).

О. применяют для изготовления электро- и радиоаппаратуры, химич. аппаратуры (труб, змеевиков и др.), а также различных прессованных и штампованных изделий в машиностроении.

Лит.: Ли Г., Стоффи Д., Невилл К., Новые линейные полимеры, пер. с англ., М., 1972; Фрейзер А. Г., Высокотермостойкие полимеры, пер. с англ., М., 1971; Пластички конструкционного назначения, под ред. Е. В. Троицкой, М., 1974. Г. П. Машинская.

ОРИЕНТИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ полимеров (oriented state, orientierter Zustand, état orienté).

Содержание:

Введение	515
Получение ориентированных полимеров	516
Ориентационная вытяжка	516
«Направленная» полимеризация	522
Строение ориентированных полимеров	523
Свойства ориентированных полимеров	525
Механические свойства	525
Термические свойства	527

Введение

Ориентированное состояние — специфич. состояние тел из линейных полимеров, характеризуемое тем, что составляющие эти тела макромолекулы имеют преимущественное расположение своих осей (как правило — на отдельных участках молекулы) вдоль некоторых направлений — осей ориентации — во всем объеме тела. (Микрообъемы любого твердого полимерного тела всегда находятся в О. с. — см. ниже).

Простейшим и наиболее часто встречающимся на практике видом ориентации полимеров является одноосная ориентация, к-рой в основном и посвящена настоящая статья.

Имеются и др. виды О. с. Так, в кристаллических полимерных пленках может образоваться т. наз. плоскостная текстура, когда совпадают направления двух различных осей всех кристаллитов, напр. оси макромолекулы направлены по одному направлению в плоскости пленки и, кроме того, нормаль к какой-либо кристаллографич. плоскости у всех кристаллитов расположена перпендикулярно к плоскости пленки. Следует отметить, однако, что в промышленных образцах пленок возникает та или иная дисперсия ориентаций около направлений, соответствующих идеально правильной плоскостной текстуре. Чаще всего оси макромолекул распределены более или менее равномерно по всем направлениям в плоскости пленки, тогда как нормаль к определенной кристаллографич. плоскости у всех кристаллитов направлена перпендикулярно пленке.

Помимо «искусственно» ориентированных полимеров, существуют и биологические ориентированные полимерные объекты. Они распространены и в растительном мире (напр., хлопок, лен, волокна в стеблях), и в животном мире (паутина, шелковые нити, волосы, сухожилия, мышечная ткань и др.). Можно считать, что почти всюду, где природе требовались гибкие и прочные «детали», она формировала ткани из одноосноориентированных полимеров. Их строение сейчас интенсивно исследуется, причем в некоторых случаях отмечаются общие черты с искусственно ориентированными полимерами (периодич. гетерогенность надмолекулярного строения, фибриллизация, сочетание кристаллических и аморфных областей и др. — см. ниже). Принципы «строительства» и роста ориентированных биологич.

тканей пока еще изучены недостаточно. Возможно, что в дальнейшем такое изучение даст полезную биологическую информацию, к-рую можно будет использовать для разработки новых способов получения ориентированных синтетич. полимеров.

Получение ориентированных полимеров

Существуют два основных способа получения одноосноориентированных полимерных тел: а) перевод неориентированного полимерного тела в ориентированное состояние под воздействием внешнего растягивающего усилия (ориентационная вытяжка, формование); б) «направленная» полимеризация, т. е. осуществление синтеза полимера в условиях, когда сразу получается полимерное тело с ориентированной структурой.

Ориентационная вытяжка — наиболее распространенный в настоящее время способ получения одноосноориентированных полимеров. Заключается он в том, что зажатое с двух концов полимерное тело растягивается, причем степень растяжения может варьировать от нескольких десятков до сотен и тысяч процентов. Внутри растягиваемого полимерного тела, как правило, идут процессы перестроения, охватывающие как отдельные цепные молекулы, так и *надмолекулярные структуры*. Эти перестроения м. б. разного типа — с той или иной степенью распада и трансформации исходных структурных образований (см. ниже).

Межмолекулярные силы сцепления в полимерном теле можно разделить на 2 группы: прочные (химические) связи между атомами внутри полимерных молекул и слабые (вандерваальсовы или водородные) — между атомами разных макромолекул или частями одной макромолекулы. Т. обр., цепные молекулы в полимерном теле в определенной мере сохраняют свою индивидуальность. Под действием растягивающих усилий межмолекулярные связи нарушаются, и молекулы изменяют свою конформацию — распрямляются. Этот процесс и составляет молекулярную основу ориентационной вытяжки. Подобное ориентирование макромолекул происходит только при условии их достаточной гибкости, т. е. тогда, когда полимер находится в *высокоэластическом состоянии* (о некоторых исключениях см. ниже), а последнее реализуется при достаточно высоких темп-рах, соответствующих скорости растягивающего полимер воздействия (см. *Релаксационные явления*). При этом тепловое движение играет в процессе ориентирования многостороннюю роль.

Прежде чем начать рассмотрение процессов ориентирования твердых полимеров, следует кратко остановиться на ориентировании одиночных макромолекул.

Этот случай имеет прежде всего большой научный интерес, поскольку на результатах таких «модельных» экспериментов можно основывать фундаментальные заключения об ориентировании цепных молекул. В пр-

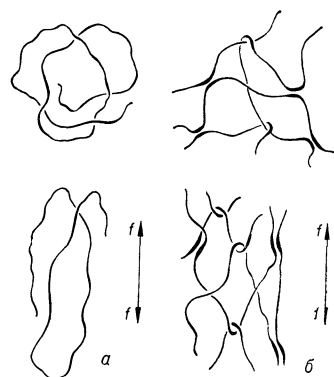


Рис. 1. Схема одиночной линейной макромолекулы в растворе (а) и сетчатая модель аморфного полимера (б) до и после растяжения (f — направление растяжения).

полимера невысокой концентрации и достаточно «свежем» (т. е. таким, в к-ром процессы образования надмолекулярных структур не зашли еще далеко) макромолекулы будут существовать как отдельные более или менее свернутые клубки (рис. 1а). При этом взаим-

действие разных участков молекулы между собой можно практически не учитывать (p - r в состоянии Θ -точки). Обеспечив достаточную вязкость такого p - r а (подбором темп-ры), его можно тем или иным способом растягивать, и тогда макромолекулы полимера будут ориентироваться, т. е. молекулярные клубки начнут деформироваться. Растворитель служит здесь средством передачи на отдельные полимерные молекулы растягивающего усилия. Для сохранения ориентированного состояния полимерных молекул в данном случае требуется либо поддерживать растягивающее усилие (поддерживая «течение» p - r а), либо охладить растянутый p - r и «заморозить» деформированные полимерные клубки. Отметим, что в подобных случаях высокая степень ориентации не достигается, т. к. цепные молекулы «растягиваются» сразу во многих точках, что не позволяет длинной молекуле распрямиться по всей длине.

В твердом полимерном теле макромолекулы хотя и сохраняют в определенной степени свою «механическую» индивидуальность, на каждом участке практически вплотную сближены с др. макромолекулами или же с др. частками этой же макромолекулы. Т. обр., в этом случае изменяются (по сравнению с ориентацией одиночной макромолекулы) и условия действия внешней растягивающей силы на молекулы, и возможности ориентационной подвижности участков молекулы.

Влияние на ориентацию плотной упаковки макромолекул, присущей твердым полимерам, следует рассматривать применительно к двум уровням — молекулярному и надмолекулярному — строения полимеров (по масштабу).

На молекулярном уровне это влияние учитывается сеточной моделью строения полимеров. Цепные молекулы в твердом полимере, соприкасаясь, образуют контакты — узлы за счет межмолекулярных сил сцепления. В точках же «перехлеста» молекулярных цепей образуются узлы с прочностью, приближающейся к прочности хим. связей. В результате можно представить себе объем полимера в виде своеобразной трехмерной сетки с узлами разной степени устойчивости (рис. 16). Подобное описание являлось доминирующим ранее, когда прямое изучение строения полимеров еще не приобрело значительного развития. Следует подчеркнуть, что сеточная модель содержит в своей основе реалистич. положения о взаимодействии макромолекул, что и позволяет с успехом применять ее в довольно широкой области деформирования полимеров. В соответствии с сеточной моделью строения полимеров ориентационная вытяжка заключается в том, что передаваемое через узлы сетки внешнее усилие распрямляет и поворачивает в направлении оси действия силы участки молекул между узлами (см. рис. 16). Этот процесс может идти как при «фиксированных» узлах, так и при значительном изменении их концентрации и вида, что определяется условиями ориентирования (темп-рой, скоростью растягивания, напряжением) или свойствами полимера.

Сеточная модель удовлетворительно описывает ориентирование при не очень высоких степенях растяжения аморфных пластиков (напр., полиметилметакрилата, атактич. полистирола), эластомеров и значительно хуже — ориентационную вытяжку кристаллизующихся полимеров. Слабой стороной этой модели раньше было отсутствие прямых данных об узлах сетки и о длине и состоянии отрезков молекул между узлами. Теперь, в связи с развитием многих прямых физич. методов изучения полимеров (инфракрасная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс, ультразвук и др.), есть возможность восполнить эти пробелы.

Однако есть и другая причина ограниченной применимости сеточной модели при описании ориентирования полимеров, а именно существование в твердых полимерах надмолекулярных структур. Наличие таких

структур означает существование ориентированных микрообъемов уже и в неориентированных полимерных телах. Действительно, во всех случаях элементами надмолекулярной структуры являются агрегаты полимерных молекул, характеризующиеся той или иной степенью внутренней упорядоченности во взаимном рас-

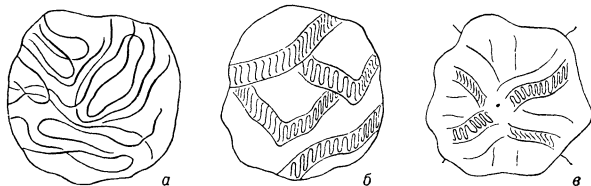


Рис. 2. Схемы молекул в составе надмолекулярных образований неориентированных полимеров: а — аморфный полимер, б, в — кристаллич. полимеры соответственно ламеллярного и сферолитного строения.

положении молекул. А наиболее естественной и распространенной для линейных «одномерных» молекул формой упорядоченности является параллельное прилегание их друг к другу на участках молекул (протяженностью в десятки и сотни ангстрем).

Важным достижением физики полимеров в последние десятилетия является установление наличия надмолекулярной структуры практически у всех твердых полимеров: и аморфных, и кристаллических. У аморфных полимеров — это образования с зачатками упорядоченности, чаще всего — с одномерным (и то далеко не совершенным) порядком (рис. 2а); у кристаллич. полимеров — это области с достаточно совершенным трехмерным порядком — кристаллиты, к-рые вдобавок упорядоченно объединяются в более крупные морфологич. образования: ламеллы и сферолиты (рис. 2б, в). Существуют и различные переходные случаи между аморфными и кристаллич. полимерами.

Наличие надмолекулярной структуры весьма сильно влияет на протекание ориентационных процессов. Прежде всего, это влияние проявляется в том, что процессы ориентирования могут идти двумя путями: 1) поворотом уже готовых ориентированных участков и «выстраиванием» их вдоль оси ориентирования; здесь, т. обр., на первый план выступает «надмолекулярное» ориентирование, поведение отдельных молекул в этом процессе менее существенно; 2) распадом исходных элементов надмолекулярной структуры, ориентированием полимерных молекул «поодиночке» и затем уже формированием надмолекулярных образований, присущих ориентированному полимерному телу.

Кроме того, существование надмолекулярной структуры меняет представление о сеточном строении полимерного тела. Действительно, раньше при описании строения полимеров как клубка «перепутанных», хаотически располагающихся цепных молекул наиболее распространенными и важными считали узлы, образующиеся в результате «перехлеста» молекул (и такие узлы в системе перепутанных молекул действительно были самыми естественными). В условиях параллельной укладки макромолекул внутри элементов надмолекулярной структуры существование перехлестов молекул значительно менее вероятно. Зато узлы-контакты за счет сил сцепления между молекулами оказываются и более распространенными, и более прочными, т. к. при параллельной укладке молекул вероятность «прилегания» друг к другу отдельных молекул, естественно, возрастает.

Все отмеченные обстоятельства и требуют много, чем для случая простой сеточной модели, описания ориентирования полимеров.

Наиболее детально изучены в структурном отношении ориентационные процессы в кристаллизующихся

полимерах. Это обусловлено большой информативностью прямых структурных методов: электронной микроскопии и электронной дифракции в больших и малых углах, рентгеновской дифракции в больших и малых углах, светорассеяния и др. применительно к полимерам, содержащим области высокой упорядоченности — кристаллиты. С помощью этих методов можно проследить изменения в строении полимеров при их вытяжке, начиная от исходного, неориентированного состояния и кончая моментом завершения ориентационного процесса.

Для кристаллизующихся полимеров ориентационная вытяжка проводится, как правило, в интервале темп-р между темп-рой стеклования аморфных областей и темп-рой плавления кристаллов полимера. Ниже темп-ры стеклования неориентированные кристаллич. полимеры чаще всего оказываются хрупкими и при нагружении разрушаются, не переходя в ориентированное состояние. Выше точки плавления кристаллов неориентированный полимер переходит в «полужидкое» состояние и легко растягивается. Но при этом степень ориентации молекул оказывается весьма низкой, т. к. они проскальзывают друг по другу без эффективного распрямления. Разумеется, все отмеченные процессы следует понимать в релаксационном плане — с учетом соотношения скоростей внешнего воздействия и тепловой подвижности макромолекул.

В указанном интервале темп-р ориентирование кристаллич. полимеров в основных чертах протекает след. образом.

На начальных стадиях растяжения (относительные удлинения от нескольких процентов до нескольких десятков процентов) под действием растягивающей силы происходят повороты и перемещения кристаллитов, к-рые остаются практически неизменными. Полимер растягивается, и кристаллиты перемещаются вслед-

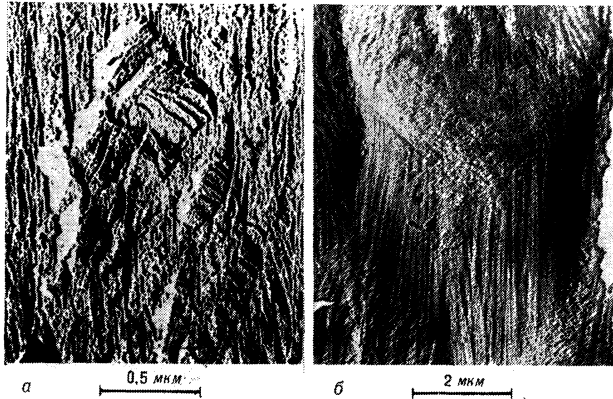


Рис. 3. Структурные перестроения при ориентировании кристаллических полимеров (ось ориентации вертикальна; электронная микроскопия; реплики с поверхности застывших расплавов): а — ориентируемый ламеллярный полиэтилен; видны остатки ламелл и участки новой фибриллярной структуры; б — ориентируемый сферолитный полиакриламид; между сферолитами образуются области с новой фибриллярной структурой.

ствие высокоэластич. деформирования межкристаллитных аморфных прослоек, состоящих из участков макромолекул, переходящих из одного кристаллита в другой. В этих условиях достигается определенная (иногда довольно значительная) степень ориентации полимерного тела. Если на этой стадии снять с полимера растягивающую нагрузку, то он быстро восстановит исходные размеры при той же темп-ре. Дальнейшее растяжение полимера вызывает распад исходных кристаллов и надкристаллитной структуры, одновременно формируется новая, ориентированная структура (рис. 3).

Соотношение между реологич. составляющей ориентационной вытяжки и стадией перестроения, глубина распада исходных кристаллов и степень «обновления» кристаллитной структуры в большей мере зависят и от условий вытяжки (темп-ры, скорости растяжения и др.), и от свойств полимера (вида межмолекулярных связей, жесткости и длины молекул и др.). Так, один и тот же полимер может при более высоких темп-рах ориентироваться с незначительным расходом исходных кристаллитов, а при сравнительно низких темп-рах — почти с полным их перестроением (полиэтилен, поливинилденфторид).

С особенностями и глубиной подобных структурных переходов при ориентировании связано то, насколько резко образуется «шейка» — локальное сужение растягиваемого полимера, в к-ром значение растяжения и степень ориентации намного выше, чем в остальной части растягиваемого полимера. После образования шейки дальнейшее ориентирование образца идет путем распространения шейки на всю длину полимера.

По завершении структурных перестроений растянутой ориентированной образец кристаллич. полимера уже не возвращается к исходному состоянию при той же темп-ре: новая кристаллитная структура как бы зафиксировала ориентированное состояние полимера. Нагревание такого полимера вызовет его усадку, к-рая м. б. как почти полной, так и незначительной (тогда полимер расплавится в вытянутой по сравнению с исходной форме). Степень усадки, т. е. степень обратимости ориентационной вытяжки, также зависит от свойств полимера и условий вытяжки.

В аморфных полимерах надмолекулярные образования выражены меньше и изучены значительно слабее, чем в кристаллических. Поэтому о прохождении здесь ориентационного процесса столь же детально говорить пока нельзя. Но, очевидно, все стадии, к-рые наблюдаются при ориентировании кристаллич. полимеров присущи и аморфным полимерам, только в значительно менее явной форме. Аморфные полимеры также могут растягиваться как с хорошо выраженной шейкой, так и практически без нее (равномерно). Из-за «рыхлости» надмолекулярной структуры у аморфных полимеров элементы этой структуры не могут удерживать полимер в растянутом состоянии при снятии нагрузки (при темп-ре вытяжки), и поэтому образец будет сокращаться. Чтобы сохранить аморфный полимер ориентированным, надо его охладить — ослабить дезориентирующую роль теплового движения. Отметим, что если растягивать аморфный полимер при темп-ре много выше темп-ры стеклования, то он будет «течь» — удлиняться без эффективного распрямления своих молекул.

Т. обр., как для кристаллических, так и для аморфных полимеров должны выполняться следующие общие положения для того, чтобы растяжение полимера вызвало его ориентирование: в полимерном теле должна обеспечиваться достаточная гибкость и подвижность макромолекул; в то же время темп-ра вытяжки не должна быть слишком высокой, чтобы не распались контакты между молекулами (кристаллиты, узлы и др.), к-рые и «ответственны» за нагружение отрезков макромолекул, их распрямление и ориентирование.

Как известно, деление полимеров на аморфные и кристаллические в значительной мере условно. Структурное состояние полимера определяется как условиями его перехода к данному состоянию (быстрое или медленное охлаждение, внешнее давление и др.), так и степенью стереорегулярности цепной молекулы (атакτικότητα, изотакτικότητα, синдиотакτικότητα). Поэтому при ориентационной вытяжке могут наблюдаться своеобразные аморфно-кристаллические переходы.

Так, при быстром растяжении кристаллич. полиэтилентерефталата в условиях невысоких темп-р можно получить ориентированный аморфный полимер (хоро-

шее доказательство распада кристаллитов при ориентационной вытяжке). С другой стороны, растягивая аморфный каучук, получаем ориентированные кристаллиты (к-рые тут же плавятся при разгрузке и сокращении образца).

Все это показывает, что ориентирование полимеров является процессом, носящим черты фазовых переходов. С известной приближенностью ориентирование при вытяжке можно назвать «направленной перекристаллизацией» полимера.

Для анализа и характеристики ориентационной вытяжки полимеров часто пользуются диаграммами растяжения. Типичный вид такой диаграммы представлен на рис. 4. Переход в области «а» отвечает началу интенсивных структурных перестроений (в частности, образованию шейки). Область «б» соответствует завершению построения ориентированной структуры, к-рая в данных условиях менее податлива дальнейшему

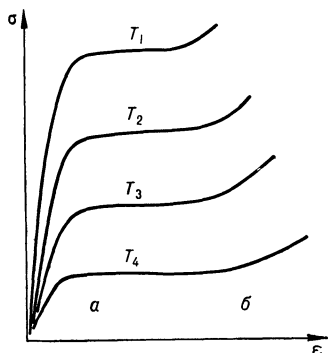


Рис. 4. Типичный вид диаграммы растяжения (зависимости напряжения σ от растяжения ϵ) кристаллического полимера, ориентируемого при различных темп-рах ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4$).

перестроению и значительному растяжению (напряжение на образце, а также на отдельных элементах его структуры быстро нарастает и он рвется). Из рис. 4 видно, что с повышением темп-ры напряжение структурных перестроений падает. Это является следствием того важного обстоятельства, что распад исходной структуры полимера есть процесс не чисто механический, а кинетический, в к-ром решающую роль играет тепловое движение (см. *Долговечность*). Распад исходной структуры (напр., кристаллитов) происходит вследствие тепловых флуктуаций, разрывающих напряженные внешней силой межмолекулярные связи. Более высокая темп-ра вытяжки обуславливает более частые флуктуации большой энергии, что и приводит к быстрому распаду кристаллитов при меньшем напряжении.

Т. обр., роль теплового движения в процессе ориентационной вытяжки полимеров очень многообразна. Прежде всего, полимер должен быть нагрет — тепловое движение молекул должно быть настолько интенсивным, чтобы обеспечивалась достаточная подвижность молекул. Уже здесь роль теплового движения в ориентационной вытяжке двоякая. С одной стороны, оно обеспечивает флуктуационные перескоки небольших участков молекул таким образом, что при наличии внешней силы участки молекул в аморфных областях кристаллич. полимера или между узлами в аморфных полимерах постепенно распрямляются и вытягиваются приблизительно вдоль направления действия силы. С другой стороны, это же тепловое движение «стремится» дезориентировать молекулы, вернуть их к более скрученному состоянию. Поэтому уже на начальной стадии ориентирования требуется подбор определенных оптимальных условий растяжения для успешного проведения ориентационного процесса.

Далее, как уже отмечалось, вследствие тепловых флуктуаций разрушается напряженная исходная структура. Но тут же, также вследствие теплового движения, идет противоположный кинетич. процесс — построение новой, ориентированной структуры.

Последующее растяжение полимера ведет к более глубокому распаду исходной структуры и дальнейшей

ориентации. В то же время нарастает напряжение на уже сформированных элементах ориентированной структуры, к-рые больше «не могут» перестраиваться. Повышению локальных перенапряжений способствует то обстоятельство, что с ростом вытяжки постепенно развивается надмолекулярная нерегулярность — дисперсность размеров «больших периодов» в фибриллах ориентированного полимера. И тогда начинается кинетич. разрушение ориентированной структуры вследствие термофлуктуационных разрывов химич. связей, напряженных ориентирующей силой, т. е. за счет разрывов цепных молекул. В результате образец разрушается.

Итак, для эффективной ориентационной вытяжки необходимо учет всех названных тепловых факторов, что обеспечивает оптимальный выбор теплового режима процесса, скорости нагружения и растяжения исходного структурного состояния полимера.

В заключение раздела отметим интересный случай обратимого растяжения полимера при очень низких темп-рах (ниже -100°C). В этих условиях аморфный полимер (напр., атактич. полипропилен) очень хрупок и при нагружении разрушается практически без заметной деформации. Однако, напр., изотактический хорошо закристаллизованный полипропилен, будучи охлажденным столь же глубоко, способен растягиваться на многие десятки процентов, причем это растяжение оказывается обратимым: при снятии нагрузки и нагревании полимер полностью восстанавливает исходные размеры. Очевидно, хорошо выраженная кристаллич. структура позволяет проходить специфическим скольжением и сдвигам, когда одна часть кристаллита «сезжает» по другой. Но в отличие от низкомолекулярных кристаллов здесь остается связь между частями кристаллита (цепные молекулы «переходят» из одной части в другую), что и обуславливает восстановление формы кристаллита при нагревании.

При формовании полимера, когда происходит течение струи его р-ра или расплава, также достигается та или иная степень ориентации отвердевшего материала (см., напр., *Литье под давлением термопластов*). Этот способ более эффективен для жесткоцепных полимеров, интерес к к-рым все более возрастает ввиду их высокой термостойкости и прочности.

«Направленная» полимеризация. Этот способ получения ориентированных полимеров начал разрабатываться сравнительно недавно. Из известных методов проведения «направленной» полимеризации можно отметить следующие: 1) полимеризация в твердой фазе, когда мономер существует в виде монокристалла; 2) полимеризация жидкого полярного мономера в постоянном электрич. поле; 3) полимеризация из газовой фазы, когда мономер в виде газа окружает уже ориентированный полимер (подложку) и полимеризуется на его поверхности.

Полимеризация монокристаллов мономера позволяет в принципе получить максимально ориентированное полимерное тело, в к-ром цепные молекулы с совершенно прямыми осями образуют монокристалл полимера. Иницирование процесса может осуществляться разными способами: в результате облучения, катализа, под действием ударных волн и др. Реакция развивается вдоль определенных кристаллографич. направлений в мономерном монокристалле. Образующееся полимерное тело имеет игольчатую форму.

Степень ориентации полимера, образующегося при жидкофазной полимеризации полярного мономера в постоянном электрич. поле, не очень высока, т. к. тепловое движение оказывает дезориентирующее влияние, и при напряженности реальных полей порядка 100 кВ/см достичь высокой направленности молекул нельзя. Повышение же напряженности поля затруднительно из-за пробоев. Тем не менее, этот способ разра-

бываается, т. к. даже частичная исходная ориентация полимерного тела может представить большой интерес.

Полимеризация мономера из газовой фазы на ориентированной полимерной подложке также создает интересные возможности. В этом случае на подложке постепенно нарастает ориентированная полимерная «рубашка». Полимеризация может идти как на подложке из того же, так и из другого полимера. Степень ориентации «наращиваемого» полимера здесь примерно такая же, как и у полимера подложки. Скорость полимеризации и мол. массу образующегося полимера можно регулировать, изменяя условия процесса.

Способы получения ориентированных полимеров путем «направленной» полимеризации интересны тем, что при их использовании удается избежать сложного этапа «расплетания» ценных молекул, уже унакованных в структуре неориентированного полимера.

Строение ориентированных полимеров

О строении ориентированных полимеров на молекулярном уровне (т. е. о конформации и ориентации макромолекул) дают сведения следующие прямые методы: поляризационная ИК-спектроскопия, двойное лучепреломление, ЯМР, рентгеновская и электронная дифракция в больших углах. Наиболее информативным является первый метод, к-рый по дихроизму различных полос поглощения в ИК-спектре позволяет определять степень ориентации участков макромолекул отдельно в аморфных и кристаллич. областях полимера, ориентацию различных боковых групп, распределение и ориентацию участков макромолекул с различными последовательностями звеньев (*цис*-, *гош*- и *транс*-формы). Подобной детальной информации с помощью др. методов получить не удается, однако применение каждого из них в каких-то случаях оказывается весьма полезным. Напр., метод двойного лучепреломления отличается простотой и доступностью, метод рентгеновской дифракции очень чувствителен к ориентации кристаллитов.

Применение всех указанных методов позволяет находить количественные характеристики степени ориентации. Наиболее распространенной характеристикой является величина $\overline{\cos^2\theta}$, где θ — угол между осью данного участка молекулы и осью ориентации образца. Используются также след. величины: средний угол разориентации $\theta_{1/2}$ (угол полуспада кривой распределения молекул по ориентации) и фактор ориентации $F = \frac{3\overline{\cos^2\theta} - 1}{2}$. Пределы изменения этих величин (от неориентированного до идеально ориентированного полимера): $\frac{1}{3} < \overline{\cos^2\theta} < 1$; $\infty \geq \theta_{1/2} \geq 0$; $0 < F < 1$.

Отметим, что значения характеристик ориентации, полученные разными методами для одного и того же образца, оказываются различными ввиду различной чувствительности методов к «спектру» структурной упорядоченности в полимере.

В аморфных ориентированных полимерах ориентация молекул всегда остается неполной ($\overline{\cos^2\theta}$ редко достигает 0,5), т. е. сохраняется достаточно широкое распределение сегментов молекул по направлениям вокруг оси ориентации. Это связано в первую очередь со стeric. затруднениями для молекулярных переупаковок (теми же стeric. затруднениями, к-рые не дают возможности данным полимерам кристаллизоваться), а также с дезориентирующим влиянием теплового движения.

В кристаллизующихся ориентированных полимерах имеются две степени молекулярной ориентации: для кристаллитов и для аморфных участков. В кристаллитах степень ориентации м. б. очень высокой ($\overline{\cos^2\theta}$ может достигать 0,95 и даже почти 1; $\theta_{1/2}$ составляет 2—3°), тогда как для аморфных областей значение

$\overline{\cos^2\theta}$, как правило, составляет 0,6—0,7 (лишь изредка ~0,8).

Информацию о надмолекулярном строении и ориентированных полимеров дают методы электронной микроскопии и дифракции (в больших и малых углах), рентгеновской дифракции (в больших и малых углах), светорассеяния, оптич. микроскопии и др.

Электронная микроскопия показывает, что ориентированным полимерам присуще более или менее ярко выраженное фибриллярное строение (рис. 5). Вдоль

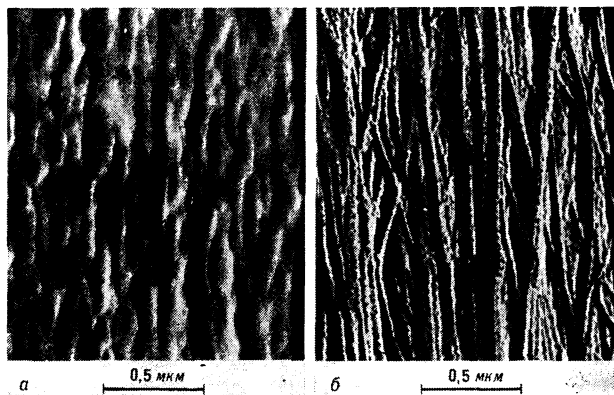


Рис. 5. Фибриллярное строение ориентированных полимеров (ось ориентации вертикальная, электронная микроскопия): а — реплика с поверхности скола аморфного полимера — полидиметилметакрилата (вытяжка в 2,5 раза); б — реплика с поверхности застывшего расплава кристаллич. полимера — полиэтилена (вытяжка в 9 раз).

оси ориентации полимера идут примерно параллельно друг другу удлиненные образования — фибриллы, с поперечником в десятки — сотни ангстрем. Причины такой фибриллизации до конца не выяснены. Имеется пока лишь ряд гипотез: фибрилла в какой-то мере является растянувшимся или перестроившимся образованием, имевшимся в неориентированном теле; поперечные размеры фибрилл задаются размером области корреляции в расположении макромолекул; фибрилла — чисто статистич. агрегат макромолекул и др. Этот вопрос относится к актуальным задачам физики ориентированного состояния.

С помощью электронного микроскопа надежные данные о внутреннем надмолекулярном строении фибрилл получены сравнительно недавно. Основную же информацию об этом строении дают рентгенодифракционные исследования в малых углах.

Для ориентированных аморфных полимеров в области малых углов отсутствует дискретное рассеяние рентгеновских лучей (малоугловые рентгеновские рефлексы) (рис. 6а), что свидетельствует о надмолекулярной гомогенности фибрилл и позволяет изобразить схему расположения макромолекул в них так, как на рис. 7а.

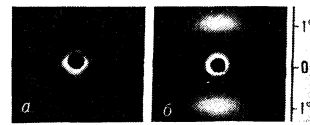


Рис. 6. Дифракция рентгеновских лучей под малыми углами для ориентированных полимеров (ось ориентации вертикальная, первичный лучок направлен перпендикулярно оси ориентации полимеров): а — аморфный полимер — полидиметилметакрилат (вытяжка в 2,5 раза, малоугловые рефлексы отсутствуют); б — кристаллич. полимер — поли-ε-капроамид (вытяжка в 7 раз, видны четкие малоугловые меридиональные рефлексы).

Малоугловая рентгенодифракционная картина для ориентированного кристаллизующегося полимера в большом количестве случаев содержит слоевые мери-

дианальные рефлексы (см. рис. 6б), что свидетельствует о продольной гетерогенности фибрилл этих полимеров. Здесь с периодом в десятки — сотни ангстрем чередуются области с разной плотностью: кристаллиты и аморфные прослойки между ними (см. рис. 7б). Кристаллиты занимают большую часть периода — 60—80%. Аморфные прослойки образованы участками цепных молекул, переходящих из одного кристаллита в другой («проходные» молекулы). Число проходных молекул составляет некую долю от числа молекул в кристаллитах, т. к. часть молекул «возвращается»

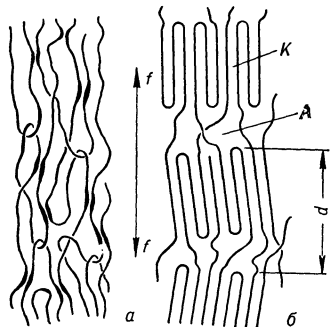


Рис. 7. Схемы внутреннего строения фибрилл ориентированных полимеров: а — аморфный полимер (надмолекулярная гетерогенность отсутствует); б — кристаллич. полимер (продольная аморфно-кристаллич. гетерогенность); К — кристаллит; А — аморфная межкристаллитная прослойка; d — «большой период» (f—f — направление растяжения).

обратно в кристаллит, реализуя способность к складчатой конформации (см. *Кристаллическое состояние*). Часть молекул, кроме того, «уходит» в соседние фибриллы, осуществляя боковые связи.

В ряде случаев для ориентированных кристаллич. полимеров, полученных при очень больших вытяжках, при вытяжках в условиях сравнительно низких темп-р, при «направленной» полимеризации в монокристаллах мономера, не наблюдаются малоугловые рентгеновские рефлексы. Это означает, что продольная аморфно-кристаллич. гетерогенность в полимерах либо стала весьма нерегулярной, либо вообще исчезла. Изучение подобных объектов только начинается.

Свойства ориентированных полимеров

Любой распрямленный отрезок цепной молекулы линейного полимера обладает сильной анизотропией многих свойств, обусловленной ориентированным расположением атомов и атомных групп в макромолекуле, являющейся фактически одномерным кристаллом. Более или менее параллельная упаковка распрямленных отрезков молекул при образовании одноосноориентированного полимерного тела переносит анизотропию свойств отдельной молекулы на все тело (см. *Анизотропия*).

Механические свойства. Высокая механич. прочность в сочетании со способностью к большим обратимым деформациям — наиболее широко используемые специфич. свойства ориентированных полимеров. Эти свойства реализуются гл. обр. в одноосноориентированных кристаллизующихся полимерах, к-рые применяют в виде волокон, пленок. Надмолекулярное строение таких полимеров, а именно чередование кристаллич. и аморфных участков вдоль оси ориентации, приводит к появлению особой формы состояния полимерного вещества в аморфных межкристаллитных прослойках: высокоэластического ориентированного состояния.

Как уже отмечалось, аморфный полимер в высокоэластич. ориентированном состоянии сам по себе не удержится: после снятия растягивающей или удерживающей силы он сожмется и перейдет в высокоэластич. неориентированное состояние, характеризующееся более высокой энтропией. В ориентированном кристаллич. полимере кристаллиты образуют своеобразный каркас, препятствующий дезориентации участков макромолекулы в аморфных прослойках (к тому же

эти участки молекул, как правило, невелики по длине — десятки ангстрем). Именно ориентированное высокоэластич. состояние аморфных областей в значительной мере определяет прочностные и деформационные свойства ориентированных кристаллич. полимеров в широком диапазоне темп-р.

Прочность отдельной полимерной молекулы, растягиваемой вдоль ее оси, как правило, весьма высока. Так, для молекулы с С—С-связями разрывное напряжение составляет 2000—2500 кгс/мм². Прочность же полимерного тела, естественно, будет зависеть от равномерности распределения внешней силы по цепным молекулам в теле (т. е. от того, насколько «солидарно» будут работать молекулы). Равномерность загрузки молекул определяется параллельностью и равнодлинностью отрезков молекул между местами их закрепления и прочностью этих «закрепков». В этом смысле высокоориентированные кристаллич. полимеры являются наиболее совершенной системой: сами кристаллиты оказываются достаточно прочными «закрепками» для проходных молекул (к-рые и несут всю нагрузку), а в аморфных прослойках при ориентационной вытяжке получается не очень широкая разнородность отрезков молекул. В результате для ориентированных полимерных тел достигаются значения прочности при растяжении до 5—6 Гн/м² (500—600 кгс/мм²).

Яркая отличительная особенность ориентированных полимеров — способность к большой обратимой деформации. Это обусловлено способностью к высокоэластическому деформированию (растяжению или сжатию) аморфных межкристаллитных прослоек при малом деформировании кристаллитов — «микроразжимов» (рис. 8). Ориентированные кристаллические полимеры

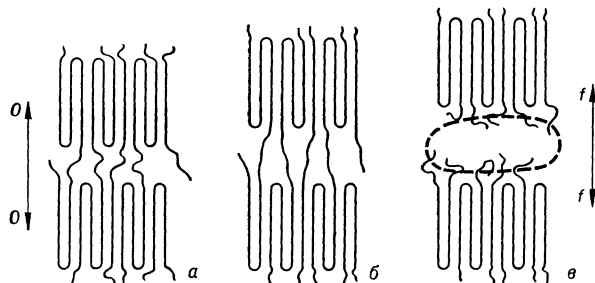


Рис. 8. Схема поведения надмолекулярной структуры фибриллы в ориентированном кристаллич. полимере при его растяжении вдоль оси ориентации: а — исходное состояние; б — обратимое растяжение фибриллы за счет высокоэластич. деформирования аморфных прослоек; в — начало разрушения полимера: разрыв проходных молекул в отдельных аморфных прослойках по объему полимера (O—O — ось ориентации, f—f — направление растяжения).

способны, как правило, обратимо растягиваться вдоль оси ориентации на ~5—20%. При этом аморфные прослойки, составляющие в сумме меньшую часть длины полимерного тела (20—30%) и «принимающие на себя» практически всю эту деформацию, растягиваются соответственно в несколько раз больше (т. е. на ~20—100%).

Опираясь на схему строения ориентированных кристаллич. полимеров и связь этого строения с их механич. свойствами, схемы строения ориентированных полимеров с прочностью на уровне теоретической, но с различными деформационными свойствами, можно изобразить так, как показано на рис. 9.

Возможность сочетания очень высокой прочности при растяжении с большой эластичностью — отличительная особенность ориентированных кристаллич. полимеров. Ориентированные аморфные полимеры отличаются меньшей прочностью (степень ориентации молекул в них не доводится до высоких значений — см. выше) и, в общем, меньшей эластичностью, т. к. они

остаются ориентированными лишь при пониженных (относительно их темп-ры стеклования) темп-рах. Поэтому аморфные полимеры в ориентированном состоянии практически не используются, тогда как ориентированные кристаллич. полимеры (прежде всего волокна) находят самое широкое применение.

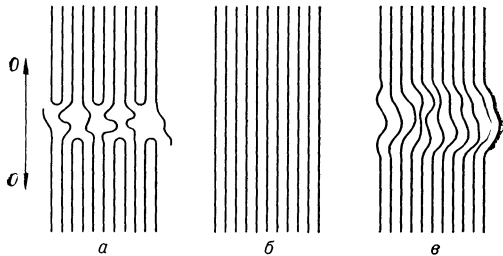


Рис. 9. Схемы строения ориентированных кристаллич. полимеров с различным сочетанием прочностных и деформационных свойств: а — «обычный» ориентированный полимер (число проходных молекул в аморфных прослойках меньше 100%; отрезки проходных молекул в этих прослойках разной длины); б — идеально ориентированный полимер — монокристалл с полностью распрявленными ценными молекулами; обладает высокой (теоретической) прочностью, но не эластичен; в — ориентированный полимер с оптимальным соотношением прочностных и высокоэластич. свойств (число проходных молекул в аморфных прослойках ~ 100%; отрезки проходных молекул в этих прослойках равной длины).

Отметим, наконец, своеобразную анизотропию механич. устойчивости ориентированных кристаллических полимеров. Так, высокоориентированный полимер в направлении оси ориентации, как правило, растягивается обратимо, и вплоть до разрыва полимера (разрушение начинается с разрыва отдельных, наиболее «слабых» прослоек — см. рис. 8в) его строение практически не меняется, так что после распада тела на части и сокращения разгрузившихся частей их строение совпадает со строением исходного «целого» ориентированного образца. Т. обр., структура полимера устойчива при нагружении вдоль оси ориентации.

Если же ориентированное тело (пленку, пластину) растягивать в направлении, перпендикулярном оси ориентации (при темп-рах выше темп-ры стеклования), то оно сохраняет способность к небольшим (5—10%) обратимым деформациям лишь на начальном этапе нагружения, обусловленном растяжением межфибриллярных аморфных прослоек. В дальнейшем начинается распад исходной структуры (кристаллитной и надкристаллитной) и происходит переориентация, к-рой завершается формирование также ориентированной структуры, но уже по новому направлению. Т. обр., структура ориентированного полимера оказывается неустойчивой при растяжении его вдоль отличных от оси ориентации направлений (переориентация развивается и при растяжении не только под прямым, но и под косым углом к оси ориентации).

Термические свойства. Прежде всего следует отметить парадоксальное с точки зрения свойств обычных твердых тел температурное поведение ориентированного полимерного тела: вдоль оси ориентации во многих случаях полимеры обладают отрицательным коэффициентом термич. линейного расширения, т. е. при нагревании сокращаются в этом направлении. Это вызывается «стягивающим» действием энтропийных сил, возрастающих пропорционально темп-ре в аморфных участках полимеров, и кристаллизационными процессами. Ориентированным кристаллизующимся полимерам в довольно широком интервале темп-р (десятки градусов) присущи обратимые температурные изменения размера. Аморфные ориентированные полимеры при нагревании сокращаются, как правило, необратимо, возвращаясь постепенно к неориентированному состоянию.

Необратимые изменения при нагревании происходят и для ориентированных кристаллизующихся полимеров, но здесь они часто сопровождаются специфич. процессами. Дело в том, что для таких полимеров повышение темп-ры может играть не только дезориентирующую, но и упорядочивающую роль. Действительно, при наличии кристаллитов-зародышей (к тому же и ориентированных) нагревание полимера ведет к увеличению его степени кристалличности, т. е. к совершенствованию решетки кристаллитов и, главное, к увеличению их размеров. В ориентированных полимерах при этом может происходить увеличение доли полимерного вещества, входящего в состав ориентированных кристаллич. областей, т. е. увеличение общей степени ориентации полимерного тела. Разумеется, значительно чаще нагревание приводит к ухудшению ориентации кристаллитов и, следовательно, к уменьшению степени ориентации полимерного тела.

Для проявления тех или иных особенностей термич. свойств ориентированных полимеров весьма важно, в каких условиях ведется нагревание: полимер «свободен» или же концы его закреплены (в последнем случае нагревание можно вести в условиях различных растягивающих нагрузок). Именно от этих условий зависит, в каких соотношениях будут реализоваться разупорядочивающее и упорядочивающее действия теплового движения в кристаллизующихся ориентированных полимерах.

При нагревании ориентированных кристаллизующихся полимеров, особенно в «свободном» состоянии, могут происходить и фазовые переходы в кристаллич. решетках, и изменение типа ориентированного состояния. Так, состояние, когда вдоль оси ориентации направлены оси ценных молекул в кристаллитах, может перейти в состояние, когда вдоль оси ориентации направлена др. ось решетки полимера.

Для случаев нагревания ориентированных полимеров в фиксированном состоянии (в том числе в условиях растягивающих нагрузок) интересным является часто наблюдающееся повышение темп-ры плавления кристаллов полимера по сравнению с неориентированными системами кристаллитов. Это является следствием внутренних динамич. полей, возникающих в ориентированном полимерном теле за счет нарастания энтропийных сил при нагревании.

Лит.: Кобекко П. П., Аморфные вещества, М.—Л., 1952; Тагер А. А., Физико-химия полимеров, 2 изд., М., 1968; Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, 2 изд., М., 1967; Джейл Ф. Х., Полимерные монокристаллы, пер. с англ., Л., 1968; Манделькери Л., Кристаллизация полимеров, пер. с англ., М.—Л., 1966. А. И. Случикер.

ОРЛОН — см. Полиакрилонитрильные волокна.
ОРТОНОВОЛАКИ (orthonovolaks, Orthonovolaques, orthonovolaques) — *новолачные смолы*, в молекулах к-рых фенольные ядра соединены друг с другом метиленовыми мостиками преимущественно в ортоположении. О. получают поликонденсацией фенола с формальдегидом в слабокислой среде при избытке фенола. Катализаторами служат соли, окиси и гидроксиды Zn, Mg и нек-рых др. металлов (см. Феноло-формальдегидные смолы). От др. новолачных смол О. отличаются высокой скоростью отверждения; используются гл. обр. для производства быстротвердеющих пресспорошковых (см. Фенопласты). О. впервые описаны Бендером в 1947. Ю. В. Горохолский.

ОРТОТРОПНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ (orthotropic polymer materials, orthotropische Kunststoffe, matériaux orthotropiques polymériques) — группа анизотропных материалов, обладающих тремя ортогональными плоскостями симметрии физич. свойств. Полимерные материалы могут приобрести ортотропию вследствие ориентации молекул в процессе переработки и вытяжки. Однако наибольшее значение имеют О. п. м.,

к-рые получают армированием полимерного связующего волокнистыми материалами. О. п. м. обычно изготавливают армированием полимерной матрицы волокнами в двух взаимно перпендикулярных направлениях (материалы продольно-поперечной намотки), тканью (текстолиты), специальными многослойными тканями объемного кле-

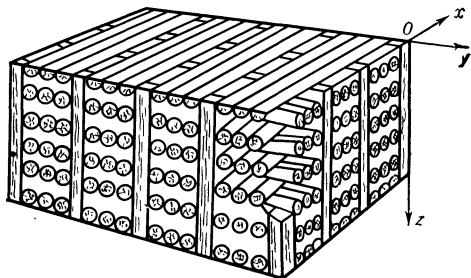


Рис. 1. Схематическое изображение ортотропного материала, армированного в трех направлениях.

тения, а также путем укладки армирующих волокон в трех взаимно перпендикулярных направлениях (т. н. «пространственно сшитые материалы»). Плоскости симметрии материала определяются положением армирующих нитей или направлением укладки армирующей ткани. На рис. 1 для примера схематически показан материал, армированный в трех направлениях. Плоскости симметрии упругих свойств материала совпадают с координатными плоскостями. В частном случае армирования волокнами в одном направлении получается моноотропный материал, свойства к-рого одинаковы во всех направлениях, перпендикулярных армирующим волокнам.

Для получения армированных О. п. м. применяют стекловолокно, асбестовые, углеродные и борные волокна. Применение последних позволяет достичь очень высокой прочности при растяжении или сжатии [2000 Мн/м^2 (200 кгс/мм^2)] и большой жесткости (значение модуля упругости при растяжении или сжатии $E = 2 \cdot 10^5 \text{ Мн/м}^2$ ($2 \cdot 10^6 \text{ кгс/см}^2$)). В качестве полимерного связующего обычно применяют термореактивные (эпоксидные, полиэфирные, феноло-формальдегидные и кремнийорганические смолы), а также термопластичные полимеры (полиамидные смолы). Наличие податливой и менее прочной по сравнению с армирующими волокнами матрицы обуславливает ряд отрицательных в конструктивном отношении свойств О. п. м. — гл. обр. низкую жесткость и прочность при сдвиге. Для расчета свойств О. п. м. необходимо знать константы упругости a_{ijkl} , входящие в обобщенный закон Гука

$$\epsilon_{ij} = a_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (i, j = 1, 2, 3)$$

где ϵ_{ij} и σ_{kl} — тензоры деформаций и напряжений соответственно. Если оси координат ортогональны плоскостям симметрии, то в матрице a_{ijkl} имеется 9 различных констант. При повороте осей координат число констант увеличивается, но все они выражаются по закону преобразования тензоров через исходные 9 величин.

В развернутом виде закон Гука для О. п. м. с использованием вместо a_{ijkl} т. наз. технических констант записывается так:

$$\begin{aligned} \epsilon_{11} &= \frac{1}{E_1} \sigma_{11} - \frac{\nu_{21}}{E_2} \sigma_{22} - \frac{\nu_{31}}{E_3} \sigma_{33}, \\ \epsilon_{22} &= -\frac{\nu_{12}}{E_1} \sigma_{11} + \frac{1}{E_2} \sigma_{22} - \frac{\nu_{32}}{E_3} \sigma_{33}, \\ \epsilon_{33} &= -\frac{\nu_{13}}{E_1} \sigma_{11} - \frac{\nu_{23}}{E_2} \sigma_{22} + \frac{1}{E_3} \sigma_{33}, \\ \epsilon_{12} &= \frac{1}{G_{12}} \sigma_{12}, \quad \epsilon_{13} = \frac{1}{G_{13}} \sigma_{13}, \quad \epsilon_{23} = \frac{1}{G_{23}} \sigma_{23} \\ \frac{\nu_{21}}{E_2} &= \frac{\nu_{12}}{E_1}, \quad \frac{\nu_{31}}{E_3} = \frac{\nu_{13}}{E_1}, \quad \frac{\nu_{32}}{E_3} = \frac{\nu_{23}}{E_2} \end{aligned}$$

Здесь ϵ_{11} , ϵ_{22} , ϵ_{33} — деформации, а σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} — напряжения растяжения по осям, перпендикулярным плоскостям симметрии; E_1 , E_2 , E_3 — модули упругости при растяжении или сжатии; ν_{12} , ..., ν_{23} — коэффициенты Пуассона; ϵ_{12} , ϵ_{13} , ϵ_{23} , σ_{12} , σ_{13} , σ_{23} — соответственно деформации и напряжения сдвига; G_{12} , G_{13} , G_{23} — модули упругости при сдвиге. Показателем относительной жесткости при сдвиге является отношение G/E , к-рое может достиг для стеклопластиков $1/10$ — $1/50$, а для боропластиков даже $1/100$. Эту особенность необходимо учитывать при расчетах свойств О. п. м. Жесткость при растяжении О. п. м. под разными углами определяется по закону преобразования компонент тензора a_{ijkl} и существенно зависит от направления растяжения. Полярная диаграмма податливости О. п. м. показана на рис. 2.

Определение для О. п. м. модулей E_1 , E_2 , E_3 , G_{12} , G_{13} , G_{23} и коэффициентов ν_{12} , ν_{13} , ν_{23} по соответствующим характеристикам арматуры и связующего, а также исходя из относительного содержания арматуры и свя-

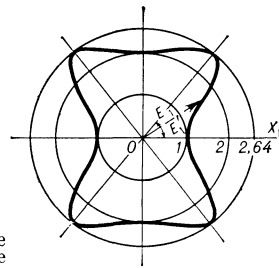


Рис. 2. Относительное изменение податливости (характеризуемое величиной E_1/E_1') в одной плоскости ортотропного полимерного материала. Податливости в направлениях измерения и оси X_1 характеризуются величинами соответственно $1/E_1'$ и $1/E_1$, где E_1' и E_1 — соответствующие модули).

зующего сделано только в простейших случаях. При этом предполагалась регулярная (в частности, гексагональная) укладка идеально прямых волокон арматуры, а также принималось, что полимерная матрица и волокна деформируются совместно.

Для учета ползучести О. п. м. коэффициенты a_{ijkl} должны быть заменены нек-рыми временными операторами (см. *Больцмана — Вольтерры уравнения*). В первом приближении принимается, что только сдвиговые деформации связаны с напряжениями временными зависимостями. Такое предположение часто оправдано, поскольку ползучесть характерна в основном для связующего.

Прочность О. п. м. определяется прочностью армирующих волокон, прочностью полимерной матрицы и величиной адгезии между волокнами и связующим.

Для полного описания прочности О. п. м. при сложном напряженном состоянии необходимо знать

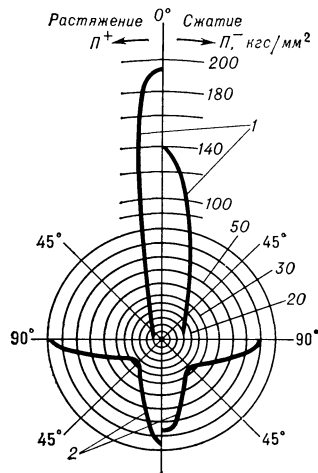


Рис. 3. Полярная диаграмма прочности при растяжении (P^+) и сжатии (P^-) стеклопластика, армированного в одном (1) и в двух взаимно перпендикулярных (2) направлениях.

нек-рые основные параметры: прочность при растяжении и сжатии в направлении армирующих волокон, прочность при сдвиге в направлении волокон и в диагональном направлении. Через полученные экспериментальные точки в пространстве главных напряжений (оси координат ортогональны плоскостям симметрии материала) проводят поверхность прочности. Прочность О. п. м. су-

щественно зависит от направления нагружения (при повороте осей координат поверхность прочности трансформируется).

На рис. 3 показаны типичные полярные диаграммы прочности стеклопластика при растяжении и сжатии в разных направлениях.

Лит.: Малмейстер А. К., Тамуж В. П., Терс Г. А., Соппротивление жестких полимерных материалов, 2 изд., Рига, 1972; Тарнопольский Ю. М., Розе А. В., Особенности расчета деталей из армированных пластиков, Рига, 1969; Соппротивление стеклопластиков, М., 1968.

ОСАДИТЕЛЬНАЯ ВАННА — см. *Формование химических волокон.*

ОСМОМЕТРИЯ полимеров (osmometry, Osmometrie, osmometrie) — метод определения среднечисловой молекулярной массы полимера, основанный на измерении осмотич. давления.

Если p -р полимера отделить от растворителя мембраной, не пропускаемой для растворенного вещества, но пропускаемой для растворителя, то последний диффундирует сквозь мембрану в p -р. Это явление наз. осмосом. Оно вызвано тем, что химич. потенциал растворителя в p -ре меньше, чем у чистого растворителя. Для того чтобы система пришла в равновесие, необходимо выровнять значения химич. потенциала растворителя по обе стороны полупроницаемой мембраны. Это можно осуществить, приложив избыточное давление к p -ру, равное по величине осмотич. давлению. Осмотич. давление π связано с мол. массой M растворенного полимера ур-нием Вант-Гоффа

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\pi}{c} \right) = \frac{RT}{M} \quad (1)$$

где c — концентрация полимера в p -ре; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная тем-ра. Если в p -ре содержится макромолекулы с мол. массами M_1, M_2, M_3, \dots , концентрации k -рых равны c_1, c_2, c_3, \dots , соответствующие им парциальные осмотич. давления π_i складываются и из ур-ния (1) следует

$$\pi = \sum_i \pi_i = RT \sum_i (c_i / M)$$

Так как $c = \sum_i c_i$ — общая концентрация макромолекул, то

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{c} = RT \frac{\sum_i (c_i / M_i)}{\sum_i c_i} \quad (2)$$

Поскольку c_i пропорционально $n_i M_i$ (n_i — число молей i -го растворенного вещества), то ур-ние (2) можно записать след. образом:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{c} = RT \frac{\sum_i n_i}{\sum_i n_i M_i} = \frac{RT}{M_n} \quad (3)$$

т. е. осмотическое давление является мерой среднечисловой молекулярной массы полимера M_n .

Для p -ра нейтрального полимера в термодинамически хороших растворителях, где наблюдается взаимодействие между растворителем и полимером, осмотич. давление при больших концентрациях полимера растет значительно быстрее, чем при низких (рис. 1). В этом случае ур-ние Вант-Гоффа неприменимо и наиболее удоб-

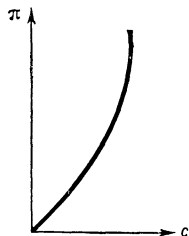


Рис. 1. Зависимость осмотического давления от концентрации для p -ра нейтрального полимера в термодинамически хорошем растворителе.

ным способом выражения отношения π/c (в области разб. p -ров) является представление его в виде степенного ряда

$$\frac{\pi}{c} = RT (A_1 + A_2 c + A_3 c^2 + \dots) \quad (4)$$

где A_1, A_2, \dots — первый, второй и т. д. вириальные коэффициенты:

$$A_1 = 1/M_n, \quad A_2 = \gamma_0 N_A / 2M_n^2$$

(γ_0 — объем, из k -рого сегменты макромолекулы данного вида вытесняют сегменты др. макромолекул, т. наз. эффективный исключенный объем; N_A — число Авогадро).

Как видно из рис. 2, на k -ром схематично изображен ход зависимости π/c от c , на оси ординат отсекается отрезок, равный $\left(\frac{\pi}{c} \right)_{c=0} = \frac{1}{M_n}$. Тангенс угла наклона соответствующей прямой — A_2 .

Практически наблюдаемая линейная зависимость π/c от c показывает, что A_2 мал. Коэфф. A_2 характеризует парные взаимодействия полимер — растворитель (степень отклонения p -ра от идеального поведения). Значение A_2 зависит от ряда факторов, в том числе от структуры макромолекул полимера, их размеров и формы, тем-ры измерения. Мол. масса полимера также влияет на значение A_2 . Как видно из рис. 3, $\lg A_2$ для p -ров полимеров в хороших растворителях при повышении мол. массы уменьшается, причем эмпирически установлено, что $A_2 = 1/M_n^b$ (b находится в пределах 0,05—0,25).

Для измерения осмотич. давления полимеров могут применяться статистические и динамические методы и осмометры различных конструкций. На рис. 4 приведена простейшая схема осмометра. В сосуд 2 заливают чистый растворитель, в сосуд 1 — p -р. Растворитель переходит из одного сосуда в другой до тех пор, пока давление, пропорциональное высоте столба раствора h в трубке 4, не уравновесит потока, обусловленного избыточным химич. потенциалом в растворителе. Высота стол-

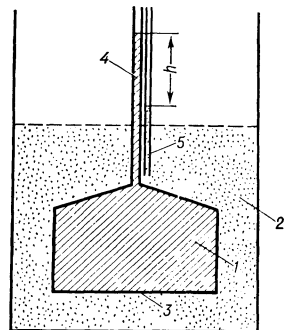


Рис. 4. Схема осмометра: 1 — p -р; 2 — растворитель; 3 — мембрана; 4 — измерительный капилляр; 5 — капилляр сравнения.

ба p -ра $h = \pi/d$, где d — плотность p -ра. Практически измеряют значения π при 3—4 концентрациях c и строят прямую в координатах π/c от c , с помощью k -рой находят величину $\left(\frac{\pi}{c} \right)_{c=0} = \frac{1}{M_n}$ (см., напр., рис. 2). Для термодинамически хороших растворителей кривая зависимости π/c от c не параллельна оси абсцисс и тангенс угла наклона кривой равен второму вириальному коэффициенту в ур-нии (4). Это т. наз. статич. метод измерения осмотич. давления. Он сравнительно прост, но вследствие длительности установления равновесия может произойти деструкция растворенного

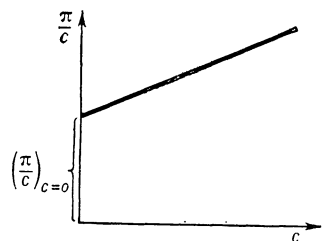


Рис. 2. Характер изменения осмотического давления с концентрацией.

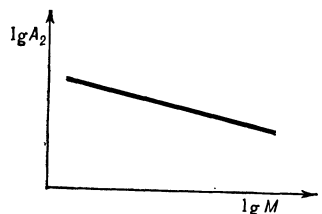


Рис. 3. Зависимость второго вириального коэффициента в ур-нии для осмотического давления от молекулярной массы полимера.

полимера, приводящая к повышению содержания низкомолекулярных частиц в р-ре. Кроме того, при длительном соприкосновении р-ра полимера с полупроницаемой мембраной последняя может адсорбировать растворенное вещество и т. о. понизить концентрацию полимера в р-ре. Поэтому в последние годы усилия экспериментаторов были направлены на конструирование таких статич. осмометров, измерение в к-рых занимает незначительное время.

Первоначально мембрана в осмометрах закреплялась горизонтально. Для ускорения осмоса Р. Фуосс и Д. Мид, а позднее Х. Хельфриц предложили закреплять две мембраны вертикально. Осмометр Хельфрица, получивший наибольшее распространение, — целиком металлический, высокогерметичный, малогабаритный. Равновесие в нем достигается через 2—3 ч.

При измерении динамич. методом осмотич. давление компенсируется точно измеряемым противодавлением, приложенным извне. Основное преимущество этого метода — быстрота измерений. Однако в динамич. осмометрах необходимо тщательно укреплять мембрану, чтобы свести к минимуму эффект ее прогиба (баллон-эффект). Из таких осмометров наибольшее распространение получили приборы, в к-рых небольшие изменения в осмотич. давлении фиксируются металлич. фольгой; изгиб фольги приводит к изменению емкости конденсатора, фиксируемому при помощи специальной электрич. схемы.

Основная трудность при определении мол. массы полимеров осмотич. методом (особенно для полимеров с низкой мол. массой) заключается в выборе удовлетворительной мембраны. Идеальная полупроницаемая мембрана должна быть непроницаемой для молекул растворенного вещества и обладать высокой проницаемостью для растворителя. Изменение типа мембраны может привести к расхождению при определении мол. массы (и второго вириального коэффициента) для одного и того же полимера. Лучшие мембраны — из целлофана. Применяют также пленки из *поливинилового спирта*, *поливинилбутираля*, коллоидные мембраны, мембраны из стекла, бактериальные мембраны. Перед началом измерения проверяют пористость мембран, т. е. степень ее проницаемости для данного растворителя. Меняя продолжительность и способ обработки, любой мембране (кроме стеклянной) можно придать желаемую пористость.

Сущствующие мембраны и аппаратура позволяют определять мол. массу полимеров в диапазоне от 10 000 до 2 000 000 с точностью $\pm 10\%$

Лит.: Рафигов С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И., Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, М., 1963; Тенфорд Ч., Физическая химия полимеров, пер. с англ., М., 1965, с. 249; Мелвин-Хьюз Э. А., Физическая химия, пер. с англ., кн. 2, М., 1962, с. 697, 959; Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я., Структура макромолекул в растворах, М., 1964, с. 50, 334. *И. И. Твердохлебова.*

ОТВЕРДИТЕЛИ (curing agents, Härtungsmittel, durcisseurs) — вещества, обуславливающие отверждение реакционноспособных олигомеров. По характеру действия эти вещества делят на след. группы:

1. Собственно отвердители, молекулы к-рых, реагируя с функциональными группами олигомера, входят в структуру образующегося полимера. Такие О. применяют при отверждении олигомеров с небольшим числом функциональных групп или с функциональными группами, не способными реагировать между собой с образованием трехмерного полимера.

2. Инициаторы и катализаторы отверждения. Инициаторы вызывают отверждение олигомеров, содержащих ненасыщенные группы, по механизму *радикальной полимеризации*. Катализаторы ускоряют взаимодействие олигомеров между собой или с отвердителем первой группы; эти реакции могут протекать по механиз-

му *поликонденсации* или *ионной полимеризации* (см. также *Катализаторы полимеризации*).

Отверждение с использованием О. первой группы сопровождается меньшими стeric. и диффузионными препятствиями, чем непосредственное взаимодействие молекул олигомеров в этом процессе. Поэтому с применением таких О. получают обычно полимеры с большей частотой сетки.

В качестве отвердителей используют полифункциональные вещества, выбор к-рых определяется типом функциональных групп отверждаемого олигомера. Высокой реакционной способностью отличаются эпоксигруппы ($-\text{HC}-\text{CH}_2$) и изоцианатные группы



($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$), реагирующие практически с любыми функциональными группами. Поэтому О. олигомеров с эпоксидными группами могут служить самые различные вещества. Наибольшее распространение среди них получили алифатич. и ароматич. первичные и вторичные амины, низкомолекулярные алифатич. полиамиды и ангидриды к-т. Низкомолекулярные полифункциональные соединения с эпоксигруппами могут, в свою очередь, служить О. олигомеров, содержащих, напр., карбоксильные или гидроксильные группы.

Низкомолекулярные ди- и полиизоцианаты наиболее широко используют в качестве О. для олигомеров с гидроксильными концевыми группами. С другой стороны, О. олигомеров с концевыми изоцианатными группами (макроизоцианатов) могут служить низкомолекулярные полифункциональные спирты или амины. Благодаря возможности выбора разнообразных О. удается в широких пределах регулировать технологич. и эксплуатационные свойства отверждающихся материалов на основе эпоксидных смол и полиуретанов.

Среди др. технически важных олигомеров применения О. требуют новолачные феноло-формальдегидные смолы, к-рые отверждаются гексаметилентетрамином, параформом или эпоксидными олигомерами, и кремнийорганич. олигомеры, отверждающиеся алкоксисиланми. В отверждении могут участвовать т. наз. «активные растворители», напр. фурфурол и фуриловый спирт для феноло-формальдегидных смол или ненасыщенные мономеры (стирол, метилметакрилат, диметакрилаты гликолей, эфиры аллилового спирта и др.) для полиалкиленгликольмалеиновых и олигоэфиракрилатов. Количество О. определяется числом функциональных групп в олигомере и отвердителе. Для систем, отверждающихся по механизму поликонденсации, оно обычно близко к стехиометрическому.

Инициаторы отверждения — вещества, распадающиеся в условиях отверждения с образованием свободных радикалов (см. *Иницирование полимеризации*). Эти О. вводят в количестве 0,1—5,0% (в расчете на массу полимера). Часто применяют не один инициатор, а т. наз. отверждающую систему — инициатор и ускоритель его распада, а иногда и соускоритель, или промотор. Напр., для отверждения полиэфирных смол часто используют систему, содержащую перекись метилэтилкетона (инициатор) и нафтенат кобальта (ускоритель); при этом темп-ра отверждения снижается до $\sim 20^\circ\text{C}$.

Выбор катализатора отверждения определяется характером реакций функциональных групп олигомеров. Полимеризация олигомеров по эпоксидным группам, а также реакции этих групп с гидроксильными, карбоксильными, ангидридными и др. группами наиболее эффективно катализируются третичными аминами и к-тами Льюиса. Каталитич. активность третичных аминов резко повышается в присутствии протонодонорных веществ (спиртов, фенолов, к-т) и снижается в присутствии протонакцепторных (амидов к-т, сложных эфиров, альдегидов и кетонов). К-ты

Льюиса, гл. обр. BF_3 , чаще всего используют в виде комплексов с аминами или эфирами (напр., комплекс BF_3 — моноэтиламин). В присутствии полярных веществ (воды, диметилформамида, спиртов и др.) каталитич. действие к-т Льюиса и их комплексов уменьшается. Для эпоксидных смол катализаторы обычно используют как единственные О. или с целью ускорения отверждения этих смол ангидридами к-т.

Для отверждения феноло-, мочевино- и меламиноформальдегидных смол применяют к-ты (сульфокислоты, серную, соляную, щавелевую и др.), реже — основания (аммиак, гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов). Основаниями и к-тами катализируются также реакции отверждения олигомеров с изоцианатными группами. Катализаторами отверждения кремнийорганич. олигомеров служат олово- и титанорганич. соединения, амины и их комплексы, органич. соли щелочных металлов, свинца, железа, кобальта.

Катализатор, не участвуя в образовании трехмерной сетки, остается в отвержденном материале и может влиять на его свойства, особенно на влагопоглощение и диэлектрич. характеристики. Кол-во катализатора не связано с функциональностью олигомера и лежит обычно в пределах 2—5 мас. ч. на 100 мас. ч. олигомера.

Все О. должны удовлетворять нек-рым общим технологич. требованиям: растворяться в исходном олигомере, обеспечивать оптимальное сочетание *жизнеспособности* отверждаемого материала, скорости и глубины отверждения, быть нетоксичными и др. С точки зрения растворимости технологич. преимущества перед др. О. имеют жидкие при нормальных условиях или легкоплавкие вещества. Понижение темп-ры плавления м. б. достигнуто модификацией химич. структуры или применением эвтектич. смесей О. Для увеличения жизнеспособности отверждающегося материала при сохранении необходимой скорости отверждения используют т. наз. «скрытые» О. — микрокапсулированные О., к-рые проявляют свою активность только при разрушении оболочки микрокапсулы в условиях отверждения (см. *Микрокапсулирование*), или комплексы О., распадающиеся с выделением активного продукта при темп-рах, близких к темп-рам отверждения.

Лит. см. при ст. *Отверждение*.

Л. Н. Седов, П. Г. Бабаевский.

ОТВЕРЖДЕНИЕ (curing, Aushärtung, durcissement) — процесс, при к-ром жидкие (или используемые в виде расплавов и р-ров) реакционноспособные олигомеры необратимо превращаются в твердые, нерастворимые и неплавкие *трехмерные полимеры*. [Термин «отверждение» используют обычно применительно к процессам образования трехмерных полимеров при переработке пластмасс, лаков, клеев, герметиков, компаундов. Образование трехмерных полимеров в результате соединения (сшивания) поперечными связями ранее синтезированных макромолекул эластомеров наз. *вулканизацией*.]

О. происходит в результате взаимодействия реакционноспособных групп олигомеров между собой или со специально добавляемыми реагентами (*отвердителями*) под действием тепла, УФ-света, излучений высокой энергии или катализатора. В отдельных случаях отверждаться могут олигомеры, в молекулах к-рых реакционноспособные группы возникают только в условиях О.

Механизм О. определяется природой реакционноспособных групп в олигомере, типом отвердителя и условиями процесса. О. может протекать по механизму поликонденсации, сопровождающейся выделением низкомолекулярных продуктов (напр., О. феноло-, мочевино- и меламиноформальдегидных смол или кремнийорганич. олигомеров) или без выделения таких продуктов (напр., О. эпоксидных смол первичными аминами). По механизму гомо- или сополимеризации могут от-

верждаться, напр., *полиалкиленгликольмалеинаты* и *полиалкиленгликольфумараты*, а также *олигоэфир-акрилаты*. В отдельных случаях в одном процессе могут сочетаться полимеризационный и поликонденсационный механизмы О. (напр., при О. эпоксидных смол ангидридами к-т в присутствии катализаторов — третичных аминов).

В общем процессе О. можно выделить две стадии: 1) начальную — до момента возникновения трехмерной сетки и, следовательно, потери отверждающимся материалом текучести и растворимости — т. наз. точки гелеобразования (см. *Жизнеспособность*); 2) конечную — после точки гелеобразования до предельных стадий О.

Если О. протекает по механизму полимеризации, то на начальной стадии наблюдается достаточно длительный индукционный период. В этот период вязкость отверждающегося материала существенно не изменяется. В период роста цепей материал превращается в трехмерный полимер практически мгновенно. Продолжительность индукционного периода можно регулировать в широких пределах подбором инициирующей системы или используя ингибиторы. После точки гелеобразования процесс развивается обычно с самоускорением, обусловленным *гель-эффekten*, а затем прекращается в результате обрыва растущих цепей или резкого уменьшения их подвижности.

О. по механизму поликонденсации протекает по степенному нарастанию вязкости до точки гелеобразования, соответствующей достижению определенной степени конверсии функциональных групп олигомера. В этом случае О. может быть прервано на любой заданной глубине. После точки гелеобразования скорость О. обычно замедляется, и процесс заканчивается вследствие исчерпания функциональных групп или резкого возрастания стeric. или диффузионных препятствий их взаимодействию.

Существенный фактор, определяющий кинетику О., — темп-ра. Снижение темп-ры — важная практич. задача, решение к-рой позволяет значительно упростить технологию О. Однако при темп-рах, лежащих ниже некоего предела, во многих случаях не удается достигнуть необходимой степени О. и получить трехмерные полимеры с требуемым комплексом свойств, в частности с высокой теплостойкостью. Важнейшее значение для выбора режима О. имеет соотношение между темп-рой процесса и темп-рой стеклования T_c образующегося полимера. Если при определенной степени О. T_c окажется выше темп-ры процесса, то О. практически прекратится. Для того чтобы произошло полное О., темп-ра этого процесса должна быть выше T_c предельно отвержденного полимера ($T_{c\infty}$). Поэтому олигомеры, образующие в результате О. трехмерные полимеры с высокой T_c (с высокой теплостойкостью), напр. фенолоформальдегидные или меламиноформальдегидные, отверждаются обычно при темп-рах до 180—200 °С. При более высоких темп-рах начинается *термоокислительная деструкция* полимера.

Темп-ра О. в значительной степени определяется тепловыми эффектами реакций. Степень влияния экзотермич. эффекта на О. зависит от массы материала, его теплоемкости и условий теплообмена. Саморазогрев материала может способствовать практически полному О. даже в том случае, если темп-ра О. будет значительно ниже $T_{c\infty}$. Этим объясняется, напр., сравнительно высокая степень холодного О. полиалкиленгликольмалеинатов и олигоэфиракрилатов, а также О. эпоксидных смол третичными или алифатич. первичными аминами. Однако экзотермич. характер процесса обуславливает его невоспроизводимость, возникновение в материале неравномерных температурных полей, что приводит к неравномерному О. в объеме материала и к появлению в нем локальных напряжений.

Для контроля скорости O . широко применяют метод торзионного маятника, в котором фиксируется изменение жесткости нити, пропитанной исследуемым материалом. Используют также визуальный и различные вискозиметрич. методы (напр., определяют скорость подъема пузырька воздуха или падения металлич. шарика в отверждаемом материале). Иногда скорость O . устанавливают с помощью пластометров ротационного типа (напр., системы Канаваца), имитирующих технологич. процесс формования изделий.

Для контроля скорости O ., сопровождающегося заметным экзотермич. эффектом, применяют методы определения тепловыделения — *дифференциальный термический анализ*, дифференциальную сканирующую калориметрию.

Количественная оценка скорости O . возможна по степени конверсии реакционноспособных групп олигомеров или по частоте сетки образующегося трехмерного полимера. Конверсию реакционноспособных групп оценивают методами *колебательной спектроскопии*, *дилатометрии* или дифференциального термич. анализа, а также химич. методами, напр. проведением соответствующих реакций в равновесно набухшем отвержденном материале или контролем количества выделяющихся низкомолекулярных продуктов.

Частоту сетки отвержденного полимера, находящегося в высокоэластич. состоянии, рассчитывают по деформационным свойствам полимера или по степени его набухания в растворителе (см. *Вулканизационная сетка*). Степень O . часто характеризуют также содержанием фракции, экстрагируемой кипящим растворителем (золь-фракция). Иногда на глубоких стадиях O . содержание этой фракции очень мало и соизмеримо с ошибкой анализа. Присутствие в отверждающемся материале различных ингредиентов, особенно наполнителей, затрудняет количественную оценку степени O .

В тех случаях, когда отвержденный полимер не находится в высокоэластич. состоянии, степень O . можно оценить лишь качественно по изменению какого-либо свойства отверждающегося материала, чувствительного к степени O . Наиболее распространено определение деформационных свойств при статич. или динамич. нагружениях (напр., с помощью весов Каргина — см. *Термомеханическое исследование*, торзионного маятника и др.).

К числу важнейших характеристик процесса O . относятся также объемная *усадка* отверждаемого материала и количество выделяющихся летучих веществ — низкомолекулярных продуктов реакций, легкоиспаряющихся компонентов (напр., остатков растворителей), продуктов частичной деструкции полимеров. Усадка, обусловленная повышением плотности материала вследствие возникновения большого числа новых химич. связей, возрастает с уменьшением мол. массы исходных олигомеров и увеличением в них числа функциональных групп. Существенное влияние на величину усадки оказывает механизм O . Напр., при O . по механизму поликонденсации, не сопровождающейся выделением низкомолекулярных продуктов, она составляет 3—6%, при O ., обусловленном полимеризацией олигомеров с ненасыщенными связями, — 5—12%, при поликонденсационном O . с выделением низкомолекулярных продуктов — 15—25%. Объемная усадка и давление внутри материала, создаваемое летучими продуктами, обуславливают появление в отвержденных полимерах остаточных напряжений и дефектов, а также изменение их размеров.

Лит.: Химия и технология полимеров, пер. с нем., т. 2, ч. 2, М. — Л., 1966; Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, пер. с англ., т. 1—2, М., 1967; Бениг Г. В., Ненасыщенные полиэфирсы. Строение и свойства, пер. с англ., М., 1968; Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В., Полиэфиракрилаты, М., 1967; Ли Г., Невилл К., Справочное руководство по эпоксидным смолам, пер. с англ., М., 1973; Методы испытания, контроля и исследования

машиностроительных материалов, т. 3, Методы исследования неметаллических материалов, М., 1973, с. 119; Encyclopedia of polymer science and technology, v. 4, N. Y. — [a. o.], 1966, p. 528. П. Г. Бобяевский, Л. Н. Себова.

ОТДЕЛКА ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН (aftertreatment of chemical fibers, Nachbehandlung der Chemiefasern, finissage des fibres chimiques) — ряд технологич. операций, следующих после формования волокон. Без отделки большинства химич. волокон нельзя использовать для производства тканей, трикотажных изделий или пряжи (при переработке штапельного волокна).

O . х. в. состоит из след. операций: 1) промывки водой; 2) очистки от примесей, не растворимых в воде; 3) отбелки; 4) авиажной обработки; 5) сушки; 6) вытяжки; 7) термообработки. В зависимости от вида волокна и метода его получения ту или иную операцию O . х. в. можно не проводить. Текстильные операции — кручение, перемотка, текстурирование, сновка и ткачество, к-рые часто также выполняют на заводах химич. волокон, не относятся к O . х. в.

Текстильные и технич. нити подвергают отделке на бобинах и в куличах (т. е. сохраняя форму паковки, полученную на прядильной машине) или в мотках (т. е. изменяя форму паковки). На машинах непрерывного формования обработке подвергают одиночную нить. При производстве штапельного волокна отделывают жгуты (пучки) волокна или нарезанное (штапельное) волокно. Различные операции O . х. в. (кроме вытяжки и термообработки) чаще всего проводят на отделочно-сушильных агрегатах.

Водой промывают в основном волокна, сформованные из р-ров полимера по мокрому способу, т. к. такие волокна содержат остатки растворителя, соли, к-ты. Волокна, сформованные по др. способам, водой не промывают. Исключение составляет волокно капрон, к-рое содержит остатки мономера (капролактама). O способами формования см. *Формование химических волокон*.

Для лучшей отмывки водорастворимых примесей стремятся увеличить степень отжима волокон между секциями и число промывных секций, а также многократно использовать промывную воду, направляя ее из последней промывной секции через промежуточные к первой. Многократное использование воды особенно необходимо, если примеси, отмываемые водой, направляются на регенерацию. Обычно для промывки применяют умягченную воду, т. к. соли, содержащиеся в жесткой воде, вызывают образование осадков, к-рые мешают повторному использованию веществ, отмываемых из волокна, и придают волокну жесткость.

Для ускорения промывки воду часто подогревают до 50—80 °С. При этом тепло «отработанных» промывных вод используют в теплообменниках. Расход промывной воды зависит от вида волокон и примесей и составляет 0,2—0,8 м³ на 1 кг волокна.

Промывку волокон часто совмещают с их *пластификацией* (на 80% и более), к-рая заключается в пропускании свежесформованного волокна через вытяжной механизм (см. *Прядильные машины*), погруженный в промывную воду, подогретую до 80 °С. Повышенная температура облегчает ориентацию макромолекул полимера, вследствие чего получаются волокна высокой прочности.

Очистке от нерастворимых в воде примесей подвергают в основном гидратцеллюлозные волокна. Так, медноаммиачные волокна очищают от соединений Си, вискозные — от соединений Fe, обрабатывая волокна водными р-рами миперальных к-т. При этом образуются растворимые в воде соли Си и Fe. После такой обработки волокна тщательно промывают водой.

Свежесформованные вискозные волокна подвергают *десульфурации* для удаления остатков (0,2—0,3% от массы сухого полимера) элементарной серы,

к-рая придает волокнам грязно-желтый или серый оттенок. Десульфурация основана на превращении элементарной серы в водорастворимые соединения. Для этого волокна обрабатывают р-рами NaOH (концентрацией 10—15 г/л при 40—50 °C или 4—6 г/л при 60 °C), Na₂S (3—5 г/л при 60 °C) или Na₂SO₃ (20—25 г/л при 70—75 °C). Продолжительность десульфурации при использовании р-ров NaOH или Na₂S — 10—12 мин, для р-ра Na₂SO₃ — 20—25 мин.

При десульфурации р-рами NaOH сера удаляется наиболее интенсивно, но прочность и относительное удлинение волокон снижаются на 10%. Р-ры Na₂S меньше влияют на прочность волокон, но ухудшают условия труда и часто придают волокнам сероватый оттенок (из-за образования FeS). Для десульфурации текстильных нитей наиболее пригоден р-р Na₂SO₃, не влияющий на их качество. После десульфурации вискозные волокна подвергают тщательной промывке водой.

Отбелка волокон необходима только при получении изделий белого цвета или окрашиваемых в светлые тона. Для отбелки вискозных и полиакрилонитрильных волокон обычно применяют р-ры NaClO или H₂O₂ в щелочной или NaClO₂ в кислой среде, к-рые разрушают окрашенные примеси. После отбелки вискозных волокон при 20—25 °C р-ром NaClO (содержание активного хлора 1,0—1,2 г/л) в щелочной среде (0,2 г/л NaOH) степень белизны достигает 80%. Этот процесс ведут при pH 8—9, т. к. при pH > 9 отбеливающее действие NaClO значительно ослабляется, а при pH < 8 возможно разрушение целлюлозы, приводящее к снижению прочности волокон. Поэтому в отбеливающей р-р обычно добавляют буферные вещества (NaHCO₃, Na₂HPO₄). Отбелку вискозных волокон перекисями (1—2 г/л H₂O₂) проводят в слабощелочной среде (2 г/л NaOH) в присутствии буферных веществ (3—5 г/л Na₂SiO₃) при pH 8—8,5 и темп-ре 60—70 °C. Степень белизны волокна достигает 70—75%.

Отбелку вискозных волокон р-ром NaClO₂ (0,5—1,0 г/л) в кислой среде (pH 3,5) и темп-ре 85—95 °C проводят редко из-за сильной коррозии аппаратуры, хотя после такой отбелки волокно не теряет прочности, а степень его белизны достигает 90%. Полиакрилонитрильные волокна обычно отбеливают р-рами H₂O₂ в нейтральной среде.

После отбелки р-рами окислителей волокна тщательно промывают водой.

Широко применяют оптич. методы отбелки, пригодные для всех видов химич. волокон. При этом достигают степени белизны 98—100%. Действие оптич. отбеливателей основано на их способности поглощать УФ-лучи и вместо них излучать фиолетовые и синие лучи видимой части спектра. В присутствии таких отбеливателей степень белизны волокна (особенно при освещении лучами дневного света) может оказаться больше 100%, т. к. видимых лучей они отражают больше, чем поглощают. В качестве оптич. отбеливателей используют неокрашенные производные диаминостильбендисульфокислоты, кумарона, диоксикумарона, нек-рых антрахинон- и нафтиламинсульфокислот, бензимидазола и др. Эти вещества можно вводить в прядильный р-р или расплав, а также обрабатывать ими готовые волокна.

А в и в а ж н а я о б р а б о т к а заключается в нанесении на поверхность волокна антистатиков, смягчителей, регуляторов трения, поверхностно-активных и др. веществ, облегчающих текстильную переработку нитей или штапельного волокна (см. также *Авиважная обработка*).

Сушка — обязательная стадия для волокон, подвергаемых при отделке «мокрых» обработкам. Волокна сушат в свободном состоянии или под натяжением. Во время сушки, помимо удаления воды с поверхности и из внутренних пор волокна, происходит фиксация структуры волокна. При сушке гидрофобных волокон (напр.,

полиамидных, полиолефиновых) вода удаляется в одну стадию, т. к. она не связана с полимером химич. связями (т. н. «свободная» вода). Для ускорения процесса такие волокна сушат при высоких темп-рах (выше 100 °C), верхний предел к-рых ограничен только темп-рой термодеструкции полимера.

Сушку гидрофильных волокон (напр., вискозных, медноаммиачных, поливинилспиртовых) проводят в две стадии. Вначале при 100—120 °C удаляют свободную воду, затем при 70—80 °C — «связанную» воду, к-рая образует с полимером межмолекулярные связи. Содержание «связанной» воды достигает в гидратцеллюлозных волокнах 35% от массы сухого полимера. Применение относительно низкой темп-ры на второй стадии сушки связано с тем, что при более высокой темп-ре происходит пересыхание (т. н. «ороговение») поверхности волокон и, следовательно, резкое снижение скорости сушки.

При сушке одновременно с удалением влаги из волокон происходит уплотнение их структуры и значительная усадка по длине, напр. на 10—15% для волокон, высушенных в свободном состоянии. В зависимости от условий сушки (степени натяжения волокон, темп-ры сушильных зон и др.) молекулярная структура волокон уплотняется различно. Последнее обстоятельство сильно влияет на интенсивность последующего крашения волокон. Поэтому различные натяжение волокон и нитей, колебание темп-ры и особенно чрезмерно высокая темп-ра сушки могут повлечь за собой резко выраженную неравномерность цвета при крашении.

Обычно сушку волокон проводят в многозонных тонельных сушильных агрегатах (сушилках), работающих по противоточной схеме. При переходе из зоны в зону холодный воздух постепенно подогревается и достигает наивысшей темп-ры в первой (по ходу волокна) зоне, где встречается с наиболее влажным волокном, менее чувствительным к действию высоких темп-р.

В ы т я ж к у сухого волокна применяют только при получении высокопрочных волокон, т. к. при такой обработке макромолекулы и надмолекулярные структуры полимера ориентируются вдоль оси волокон, увеличивая их прочность. Синтетич. волокна вытягивают в 2—10 раз на холоду или при повышенных темп-рах. Напр., полиамидные волокна вытягивают при 20 °C в 3,5—4,5 раза или при 120—140 °C в 5,0—5,2 раза. При этом их прочность достигает соответственно 600—650 и 700—750 *мн/текс* (60—65 и 70—75 *гс/текс*). Полиэфирные волокна, вытянутые при 100—120 °C в 5 раз, достигают прочности до 700 *мн/текс* (70 *гс/текс*). Прочность полиакрилонитрильных, поливинилспиртовых и полиолефиновых волокон, вытянутых при 100—140 °C, увеличивается до 500—700 *мн/текс* (50—70 *гс/текс*). Вытяжку проводят в одну или несколько стадий с помощью вытяжных машин, на к-рых эта операция часто совмещается с кручением нитей. От условий вытяжки (темп-ры, скорости, кратности и равномерности натяжения) зависит не только прочность, но и равномерность цвета волокон при последующем крашении, а также их усадка при нагревании.

Искусственные волокна на основе целлюлозы, за исключением ацетатных, не способны после сушки дополнительно вытягиваться в сухом виде.

Т е р м о о б р а б о т к а придает волокнам и изделиям из них т. наз. формоустойчивость (напр., снижение усадки и удлинения при повышенных темп-рах). На этой стадии волокна прогревают при более высоких темп-рах, чем те, при к-рых эксплуатируются изготовленные из них изделия (см. также *Термообработка химических волокон*).

Лит.: Груздев В. А., Пакшвер А. Б., Отделка вискозного волокна, М., 1956; Роговин З. А., Основы химии и технологии производства химических волокон, 3 изд., т. 1—2, М.—Л., 1964; Пакшвер А. Б., Физико-химические основы технологии химических волокон, М., 1972.

А. Б. Пакшвер.

ПАСТЫ ПОЛИМЕРНЫЕ (polymer pastes, polymere Pasten, pâtes polymériques) — индивидуальные полимеры или смеси на их основе, обладающие свойствами пластично-вязкой среды (см. *Бингама тело*). «Пасты» — эмпирич. понятие, распространяемое на любые пластично-вязкие (тестообразные) тела вне зависимости от их состава, структуры и назначения.

Пасты м. б. гомогенными или микрогетерогенными (двух- или многофазными) системами. Примеры гомогенных паст — нек-рые блоксополимеры окиси этилена и окиси пропилена (см. *Окисей органических сополимеры*), полиглицолевые эфиры алифатич. к-т, спиртов или алкилфенолов. Микрогетерогенные П. п. — конц. дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, в к-рых одна из фаз (среда или диспергированное в ней вещество) образована полимером. Многие полимерные формовочные композиции (напр., неотвержденный фолит, нек-рые эпоксидные компаунды) представляют собой пасты, в к-рых связующее образует дисперсионную среду, а наполнитель — дисперсную фазу. Пасты с полимерной дисперсной фазой в свою очередь подразделяются на водные и неводные. Примеры водных паст — коагуляты латексов некаучукоподобных полимеров, крахмальный клейстер и др. Неводные П. п. — конц. дисперсии полимеров в органич. жидкостях (пластизоли). В технологич. практике понятие «пасты» относят гл. обр. к пластизолам (П.).

Создание П. обусловлено необходимостью переработки в изделия плохо растворимых и нестойких при нагревании полимеров. П. обладают относительно высокой текучестью при больших напряжениях сдвига и невысоких темп-рах, что позволяет изготавливать из них изделия относительно сложной формы. При этом для них характерна очень высокая вязкость или даже полная нетекучесть при низких напряжениях сдвига, благодаря чему изготовленные изделия не теряют формы до затвердевания П. Отформованные изделия из П. подвергают желатинизации (гелеобразованию) при нагревании, в результате чего П. затвердевает во всем объеме без нарушения однородности системы (о механизме желатинизации см. ниже). Нек-рые пластизолы затвердевают в результате испарения дисперсионной среды.

Для приготовления пластизолов используют специальные марки полимеров и органич. жидкости,

Составы нек-рых пластизолов

Диспергируемый полимер	Дисперсионная среда
Гомо- и сополимеры винилхлорида	Алкилфталаты, хлорированные углеводороды и др.
Ацетат целлюлозы	Диэтилфталат, этилфталат, этилглицолят
Нитрат целлюлозы	Диэтилфталат, дибутилфталат, касторовое масло
Этилцеллюлоза, бензилцеллюлоза	Диэтилфталат, дибутилсебацат
Полимеры эфиров метакриловой к-ты	Эфиры метакриловой к-ты
Феноло-формальдегидная смола	Ароматич. углеводороды
Поливинилбутираль	Этиленглицоль
Политетрафторэтилен	Тяжелые бензины, вазелиновое масло

в к-рых эти полимеры не набухают при комнатной темп-ре, но набухают при нагревании. Наиболее часто используют промышленные *пластификаторы*. Поскольку практически не существует таких пластификаторов, в к-рых полимеры совершенно не набухали бы при комнатных темп-рах, при хранении П. происходит частичная желатинизация, что приводит к росту вязкости и частичной потере текучести пластизолом. В результате по истечении нек-рого времени, называемого жизнеспособностью П., материал уже нельзя переработать по стандартной (пластизольной) технологии. Жизнеспособность П. зависит также от скорости седиментации частиц полимера в пластификаторе.

Известно значительное количество различных пластизолов (таблица), однако широкое промышленное применение нашли только пластизолы на основе поливинилхлорида.

Поливинилхлоридные пластизолы

Состав. Для производства поливинилхлоридных пластизолов применяют гомо- и сополимеры винилхлорида с мол. массой 150 000—180 000. В производстве особочрочных изделий используют П. на основе более высокомолекулярных полимеров. Пастообразующий поливинилхлорид получают суспензионной или эмульсионной полимеризацией винилхлорида.

При суспензионной полимеризации может образоваться полимер с частицами двух различных морфологич. типов: 1) индивидуальные глобулярные частицы со средним диаметром 1—3 мкм; распределение частиц по размеру м. б. мономодальным (диаметр ок. 1 мкм) или полимодальным; 2) неоднородные пористые комки неправильной формы. П. на основе суспензионного полимера первого типа обладают малой вязкостью и жизнеспособностью до 6 мес.

Латекс, образующийся при эмульсионной полимеризации винилхлорида, сушат распылением. При этом частицы полимера спекаются в агломераты диаметром 5—70 мкм, представляющие собой полые сферы (ценосферы) и их осколки или компактные сферич. комки (пленосферы). В ценосферах частицы славлены прочно, а в пленосферах они распадаются при нагревании, что облегчает желатинизацию пластизола.

Эмульсионный поливинилхлорид, высушенный при высокой темп-ре, меньше набухает в пластификаторах при хранении П., однако значительные размеры частиц, образующихся при этом, приводят к их быстрой седиментации. Поэтому П. на основе эмульсионного полимера обладают жизнеспособностью не более 6—8 недель.

На поверхности высушенных распылением частиц полимера остаются эмульгаторы и электролиты, вводимые в полимеризационную среду для придания ей буферных свойств, а также сода, к-рая добавляется перед сушкой в латекс для термостабилизации. Природа и кол-во этих веществ влияют на свойства П. Часто в латекс перед сушкой добавляют вещества, предотвращающие термодеструкцию П. и замедляющие набухание полимера. Влажность полимера не должна превышать 0,3% т. к. вода снижает жизнеспособность П. и качество изделий.

В состав П. обычно входит 40—150% пластификатора (от массы полимера). Для приготовления П. пригодны

обычные первичные и вторичные пластификаторы, применяемые в композициях на основе поливинилхлорида (см. *Пластификаторы, Пластикат*). Растворяющая способность вторичных пластификаторов (по отношению к поливинилхлориду) при комнатной темп-ре меньше, чем первичных. Поэтому приготовленные на них П. имели бы большую жизнеспособность. Однако вторичные пластификаторы плохо совмещаются с поливинилхлоридом, что не дает возможности ввести их в композицию в необходимых количествах. Поэтому на практике чаще пользуются смесями первичных и вторичных пластификаторов. Смеси обычно готовят на основе октил- и децилфталатов, различных фосфатов, жидких хлорированных парафинов, метилацетилрезорцинолеата, тетрагидрофурфурилолеата и полимерных пластификаторов. Следует отметить, что хлорированные парафины придают изделиям высокую стойкость к к-там и щелочам.

Для регулирования вязкости П. используют разбавители или загустители. Наиболее эффективно вязкость снижают летучими разбавителями, в к-рых полимер не набухает даже при нагревании, а также полярными органич. летучими жидкостями, способными частично сольватировать полимер. Для этой цели применяют парафиновые, терпеновые и ароматич. углеводороды, спирты, диизобутил- и метилизобутилкетон. П. с большим содержанием летучих разбавителей наз. органоэмолями. Разновидностью органоэмолей являются ригидзоли — композиции с уменьшенным (обычно менее 30%) содержанием пластификаторов и небольшим количеством органич. разбавителей. Для приготовления ригидзолей пригоден поливинилхлорид с глобулярной формой частиц и пластификаторы, образующие с ним смеси низкой вязкости (напр., фталаты). Ригидзоли можно перерабатывать по обычной пластизольной технологии и при этом получать жесткие изделия. Введение небольших количеств (1—3%) поверхностно-активных веществ, напр. полиэтиленгликольмоноолеата, синтанола-ДТ-7, снижает вязкость и повышает жизнеспособность П.

Для значительного повышения вязкости П. к ним добавляют гелеобразователи: мыла (соли жирных к-т и многовалентных металлов), гидрофобизованный бетонит и различные наполнители с высокой маслоемкостью. Лучшим гелеобразователем считается дистеарат алюминия. П., содержащие гелеобразователи, наз. пластигелями. В отличие от собственно П., они сохраняют приданную им форму без желатинизации.

Для термостабилизации П. обычно применяют те же стабилизаторы, что и для др. материалов на основе поливинилхлорида (см. *Винилхлорида полимеры*). Предпочтение отдается жидким стабилизаторам, к-рые, в отличие от порошкообразных, не повышают вязкости П. Стеараты бария, кадмия и кальция редко вводят в П., т. к. они при комнатной темп-ре со временем приводят к гелеобразованию. Нек-рые барий-, кадмий- и цинксодержащие жидкие стабилизаторы не применяют для стабилизации поливинилхлорида, латекс которого перед сушкой был термостабилизирован содой, поскольку они вступают с ней во взаимодействие с образованием газообразных продуктов, приводящих к возникновению в изделиях пузырей. Серусодержащие органич. стабилизаторы не применяют, т. к. они вызывают образование на гладкой поверхности изделий матовых пятен.

Наполнители вводят в П. для модификации свойств и удешевления готовых изделий. Кроме того, наполнители могут служить для изменения вязкости П. Напр., 2—5% коллоидной окиси кремния (аэросила) или небольшие добавки бентонитов значительно увеличивают вязкость П. Напротив, CaCO_3 и BaSO_4 с малой маслоемкостью даже при содержании ок. 20% почти не влияют

на вязкость. Часто для снижения вязкости в качестве наполнителя применяют суспензионный поливинилхлорид. Влажные наполнители снижают жизнеспособность П.

В производстве П. применяют те же пигменты, антипирены, антистатик и др. добавки, к-рые вводят в др. композиции на основе поливинилхлорида (см. *Винилхлорида полимеры*).

В нек-рых случаях в П. вводят вещества, изменяющие технологич. свойства материала. Так, добавление 15% порошкообразного полиэтилена снижает просачиваемость П. через трикотаж, а окись кальция или магнезия поглощает влагу. Ок. 1% кремнийорганич. жидкости снижает поверхностное натяжение П. и тем самым способствует более быстрому удалению из него пузырей воздуха. Для придания П. адгезии к металлу и стеклу используют олигоэфиракрилаты, диаллиловые эфиры с инициаторами (напр., с гидроперекисями) и эпоксидные смолы с отвердителями (напр., с меламином).

Свойства пластизоль и механизм желатинизации. Характер течения П. может изменяться в широких пределах в зависимости от состава, условий получения и скорости сдвига при переработке. Поэтому реологич. свойства пластизоль нельзя строго характеризовать вязкостью при одной скорости сдвига (эффективной вязкостью). Тем не менее, для практич. целей П. условно классифицируют на низковязкие [$1-3 \text{ н.сек/м}^2$ ($10-30 \text{ нз}$)], средневязкие [$10-15 \text{ н.сек/м}^2$ ($100-150 \text{ нз}$)] и высоковязкие [$100-1000 \text{ н.сек/м}^2$ ($1000-10\,000 \text{ нз}$)]. При этом вязкость измеряется при низкой скорости сдвига, напр. при 1 сек^{-1} .

Механизм желатинизации состоит в следующем. При повышении темп-ры пластификатор медленно проникает в частицы полимера, к-рые увеличиваются в размере. Агломераты распадаются на первичные частицы. В зависимости от прочности агломератов распад может начаться при комнатной или повышенной темп-ре. По мере увеличения темп-ры до $80-100^\circ\text{C}$ вязкость пластизоля сильно растет, свободный пластификатор исчезает, а набухшие зерна полимера соприкасаются. На этой стадии, наз. преджелатинизацией, материал выглядит совершенно однородным, однако изготовленные из него изделия не обладают достаточными физико-механич. характеристиками. Желатинизация завершается лишь тогда, когда пластификатор равномерно распределится в поливинилхлориде, и П. превратится в однородное тело. При этом происходит сплавление поверхности набухших первичных частиц полимера и образование пластифицированного поливинилхлорида.

Желатинизацию характеризуют температурой, при к-рой завершается процесс. Изделия из пластизоля, подвергнутого нагреванию при этой темп-ре, обладают максимальными физико-механич. характеристиками. В зависимости от конкретных требований П. могут быть изготовлены с высокой или низкой жизнеспособностью. П. с высокой жизнеспособностью (2—6 мес) в технике иногда называют товарными, или специальными, П. Их можно транспортировать на большие расстояния и затем перерабатывать распылением, окунанием, ротационным формованием и др. методами.

Пластизоли с жизнеспособностью 2—6 нед наз. техническими. Их перерабатывают на месте изготовления преимущественно в *кожу искусственную*. Материалы с оптимальными жизнеспособностью и способностью к желатинизации производят из поливинилхлорида с мол. массой $150\,000-180\,000$. Наличие в полимере низкомолекулярных фракций или глобул диаметром менее 1 мкм и повышение темп-ры хранения выше 25°C снижает жизнеспособность П.

Производство. Существует два способа производства пластизоль: одностадийный и многостадийный.

Одностадийный процесс осуществляют в турбомесителе при разрежении $66,6-1,33 \text{ н/м}^2$ ($5 \cdot 10^{-1}-1 \cdot 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$) и вращении мешалки с частотой $800-1800 \text{ об/мин.}$ Этим способом изготавливают П. из суспензионного поливинилхлорида с индивидуальными глобулярными частицами. Смеситель охлаждается водой, чтобы темп-ра П. не превышала $26-28^\circ \text{C}$. Крупнодисперсные компоненты предварительно измельчают в среде пластификатора на краскотерке (см. Краски). Длительность смешения одной партии $15-30 \text{ мин.}$

Многостадийный процесс используют при получении П. на основе эмульсионного поливинилхлорида и компонентов суспензионного поливинилхлорида. На первой стадии полимер с жидкими компонентами и предварительными перетертыми крупнодисперсными стабилизаторами и пигментами перемешивают в тихоходном смесителе. Гомогенизацию полученной высоковязкой массы осуществляют преимущественно на трехвалковых краскотерках с охлаждаемыми валками. Для созревания П. выдерживают при комнатной темп-ре в емкости любой конструкции в течение $2-24 \text{ ч.}$ Для удаления из П. воздуха созревшую массу вакуумируют при перемешивании в планетарных смесителях со съемной чашей (см. Смесители).

Переработка и применение. Пластизоли перерабатывают следующими методами: макание, заливка в формы, ротационное формование, экструзия, распыление и шпредингование.

Макание заключается в том, что модели или изделия погружают в ванну с П., затем извлекают и нагревают до $170-180^\circ \text{C}$. Модель или изделие может иметь комнатную темп-ру или быть нагрето до $80-180^\circ \text{C}$. В последнем случае за одно окунание можно получить изделие толщиной $0,5-3 \text{ мм.}$ Ванну с П. рекомендуется охлаждать, чтобы темп-ра в ней не поднималась выше 25°C , а материал периодически осторожно перемешивать. Этим способом перерабатывают П. низкой или средней вязкости, к-рые начинают течь при достаточно больших напряжениях сдвига (оставаясь твердыми при малых). Они также должны обладать достаточно высокой жизнеспособностью, т. к. время пребывания П. в ванне может быть продолжительным.

Маканием получают перчатки, пипетки, втулки, прокладки и др. Этим методом наносят антикоррозионные легко снимаемые покрытия на запасные части машин и инструменты. Изделия из металлов плакируют П., содержащим адгезив. Покрытия из П. предотвращают разлетание осколков при взрыве стеклянных флаконов с аэрозолями.

Существуют два способа переработки пластизолей заливкой в формы: заливка в открытые формы и заливка с выливанием («обратное макание»). Этим методом перерабатывают П. низкой или средней вязкости, имеющие псевдопластичный или близкий к ньютоновскому характер течения. Формы для заливки штампуют из алюминия или получают гальванич. методом из слоев серебра, никеля и меди.

Заливку в открытые формы осуществляют на конвейере, лента которого проходит вначале заливочную машину, а затем печь и участок охлаждения. Способ пригоден для производства монолитных изделий. Иногда используют закрытые формы, куда П. нагнетается под давлением через узкое отверстие.

При заливке с выливанием П. помещают в предварительно нагретую до $80-100^\circ \text{C}$ форму, где выдерживают нек-рое время, достаточное для того, чтобы пристенный слой материала образовал пленку. После этого избыток жидкого П. сливают, а форму с прилипшей к ней пленкой помещают в печь для желатинизации. Готовое изделие после частичного охлаждения легко удаляется из формы. Метод применяют для изготовления емкостей, сапог и др. полых изделий.

Ротационным формованием изготавливают емкости, манекены, куклы, поплавки и др. полые изделия. Для этого дозированную порцию П. загружают в металлич. форму, к-рую герметично закрывают и приводят во вращение в трех взаимно перпендикулярных плоскостях, одновременно нагревая в печи. После окончания желатинизации П. форму переносят в охлаждающую камеру для охлаждения материала. Затем форму останавливают, открывают и извлекают готовое изделие. Подробнее см. Ротационное формование.

Экструзией П. получают гл. обр. изоляцию для проводов и эластичные профили. При медленной экструзии со скоростью сдвига $10-100 \text{ сек}^{-1}$ перерабатывают П. с вязкостью $15-18 \text{ н.сек/м}^2$ ($150-180 \text{ нз}$). Экструзия со скоростью сдвига $1000-10\,000 \text{ сек}^{-1}$ позволяет использовать П. с вязкостью $20-25 \text{ н.сек/м}^2$ ($200-250 \text{ нз}$) и пластигели.

Для переработки П. этим методом применяют специальные экструдеры с удлиненным шнеком, снабженным мелкой нарезкой. Темп-ра цилиндра экструдера должна быть ок. 150°C , а темп-ра на выходе из мундштука — ок. 180°C . Самопроизвольное вытекание П. из машины предотвращают сеткой, установленной перед мундштуком.

Распылением перерабатывают П. с вязкостью, уменьшающейся от 1000 до 11 н.сек/м^2 (от $10\,000$ до 110 нз) с ростом скорости сдвига от $0,1$ до 150 сек^{-1} . Процесс осуществляют с помощью пневмонасосов со степенью сжатия, напр., $24:1$ через пистолет безвоздушного распыления. Распыление применяется для нанесения покрытий, защищающих днище кузова автомобиля от коррозии и истирания, а также для изоляции от шума. На этом же оборудовании можно шприцевать П. через пистолет в виде жгута на сварные швы для их герметизации. Жгут желатинизируют при $130-140^\circ \text{C}$.

Осуществляют также распыление П. в постоянном электрич. поле высокого напряжения. При таком распылении частицы П. попадают в зону коронирующего отрицательного электрода, приобретают заряд и под действием сил электрич. поля осаждаются на противоположном заряженном электроде, роль к-рого выполняет покрываемое изделие. При этом способе распыления потери материала на рассеивание в воздухе значительно снижаются.

Шпредингование — основной способ изготовления искусственной кожи из П. Он заключается в намазывании материала на движущуюся тканевую ленту ножом или мажущим валиком.

* * *

П. из поливинилхлорида выпускаются в различных странах под след. торговыми названиями: дилзоль (СССР), велвик декорт (Великобритания), корогель (США), дибенол (ФРГ), випласт (Италия) и др.

П. низкой жизнеспособности были впервые изготовлены в Германии в 1938, высокой жизнеспособности — в Великобритании в 1942.

Лит.: Технология пластических масс, под ред. В. В. Коршана, М., 1972, с. 112; Encyclopedia of polymer science and technology, v. 14, N. Y.—L.—[a. o.], 1971, p. 407.

В. Л. Балакурская.

ПАЧКИ (chain-packet, Kettenbündel, chaîne-paquets) — название областей ближнего порядка в расположении макромолекул аморфных полимеров, предложенное В. А. Каргиным, А. И. Китайгородским и Г. Л. Слонимским в рамках их гипотезы о строении полимеров (1957). Эта гипотеза, получившая широкое распространение, основана на предположении о том, что в аморфных полимерах, как и в низкомолекулярных

жидкостях, существует нек-рая упорядоченность в расположении соседних молекул (рой молекул).

Упорядоченность цепных макромолекул должна проявляться в близости ориентации соседствующих отрезков макромолекул, длина к-рых определяется степенью гибкости цепей.

В пользу существования П. свидетельствуют: плотность полимерных тел, к-рая значительно больше допустимой с точки зрения представлений о хаотич. расположении макромолекул; стремление систем макромолекул к упорядочению; происходящая у многих полимеров быстрая кристаллизация, невозможная в хаотич. системе макромолекул (поскольку перегруппировки макромолекул, как это следует из скоростей механич. релаксационных явлений, очень замедленны).

Особенностями П. по сравнению с низкомолекулярным роем должны быть большие размеры, обусловленные значительной длиной макромолекул, и большая длительность существования, определяемая подвижностью макромолекулы в целом, к-рая намного меньше, чем у малой молекулы. Длительность жизни П. в разных физических состояниях полимеров должна быть весьма различна: меньше всего в вязкотекучем состоянии и в конц. р-рах полимеров и сколь угодно велика в стеклообразных полимерях (конечно, в отсутствие внешних воздействий, способных изменить структуру полимера).

Являясь флюктуационным образованием, П. (в отличие от мицеллы) не может рассматриваться как частица, обладающая поверхностью раздела с окружающей средой, т. е. как частица другой фазы. Между тем, наличие упорядоченности, большие размеры и продолжительность жизни П. не позволяют рассматривать аморфные полимеры и их р-ры только как однородные однофазные системы. В ряде процессов, более кратковременных, чем срок жизни П., и затрагивающих объемы вещества, сравнимые с объемом П., однофазные аморфные полимеры необходимо рассматривать как микрогетерогенные системы и даже учитывать наличие «поверхностей раздела» между П. Особенно ярко это проявляется в стеклообразных полимерях.

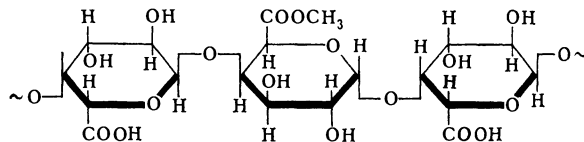
Кристаллизация полимеров должна, согласно пачечной гипотезе, начинаться внутри П., внутренняя упорядоченность к-рых обеспечивает большую скорость фазового превращения. После кристаллизации П. становится частью кристаллич. фазы и приобретает, естественно, поверхность раздела с окружающей аморфной полимерной средой (не успевшей или не способной закристаллизоваться). Тем не менее такие кристаллы иногда наз. кристаллическими П. Дальнейшая кристаллизация происходит путем построения более сложных форм многоступенчатой *надмолекулярной структуры* полимеров.

При растворении аморфного полимера малые молекулы растворителя должны легче проникать в менее упорядоченные области между П., что может приводить к распаду полимерного тела при переходе в р-р на агрегаты П. и даже отдельные П. Вследствие гибкости макромолекул П. могут принимать различные внешние формы и изменять их со временем. В зависимости от природы растворителя может также происходить ограниченное или неограниченное (вплоть до разделения на макромолекулы) набухание П. Если скорость распада тела на П. намного больше скорости их распада на макромолекулы, то образуется коллоидная полимерная система, в к-рой длительно существующие П. в период их жизни по всем свойствам должны быть аналогичны *мицеллам*. При других соотношениях скоростей упомянутых процессов образуется молекулярный р-р полимера, обладающий тем не менее, даже при сравнительно низких концентрациях, пачечным строением вследствие флюктуационных изменений упорядоченности.

В ряде случаев (напр., когда достаточно длинные участки линейных макромолекул различаются по химич. составу или когда в разветвленных макромолекулах химич. состав ответвлений отличается от состава основной цепи) межмолекулярное взаимодействие может приводить к упорядоченным агрегатам макромолекул с практически неограниченным сроком существования как в самом полимере, так и в его р-рах. Устойчивость таких агрегатов связана с образованием у них поверхностей раздела с окружающей средой, если снаружи агрегата располагаются участки макромолекул, отличающиеся по химич. составу от участков, расположенных внутри агрегата. Подобного рода структурные элементы являются переходной формой между П. и мицеллами.

Лит.: Каргин В. А., Китайгородский А. И., Слонимский Г. Л., Колл. журн., 19, № 2, 131 (1957); Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, 2 изд., М., 1967. Г. Л. Слонимский.

ПЕКТИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА (pectines, Pektine, matières pectiques) — высокомолекулярные углеводы растительного происхождения, главным структурным компонентом к-рых является D-галактуроновая к-та:



П. в. встречаются в тканях наземных растений и в нек-рых водорослях; их содержание в одних растении может достигать 30% от сухого вещества (напр., в белой части кожуры цитрусов), в других не превышать долей процента. К П. в. относятся: пектовая кислота — поликислота, построенная из остатков D-галактуроновой к-ты, связанных α -1,4-гликозидными связями в длинные цепи (является основой всех П. в.); пектаты — соли пектовой к-ты; пектины — продукты этерификации метиловым спиртом пектовой к-ты по карбоксильным группам (растворяются в воде с образованием плотных гелей); пектинаты — соли пектинов; протопектины — не растворимые в воде вещества, представляющие собой сшитые пектины.

В растениях П. в. присутствуют преимущественно в виде протопектина, к-рый содержится гл. обр. в стенках растительной клетки, в межклеточном цементирующем материале, играя роль опорных элементов тканей. В клеточном соке содержатся пектины и пектинаты. При извлечении пектинов из растительного материала протопектин разрушают горячей соляной к-той, и образующийся пектин осаждают спиртом. Пектины различных растений характеризуются неодинаковой мол. массой, степенью этерификации карбоксильных групп, распределением метильных групп. В П. в. могут присутствовать в небольших количествах D-галактоза, L-арабиноза и др. моносахариды. Пектины довольно стойки к действию к-т, под действием щелочей разрушаются; легко подвергаются окислительному расщеплению.

Ферменты, действующие на пектины, делятся на пектинэстеразы (старое название — пектазы), гидролизующие сложноэфирные группировки, отщепляя метильные группы, и полигалактуроназы (старое название — пектиназы), расщепляющие цепь до олигоуронидов и далее до D-галактуроновой к-ты. Эти ферменты, различные представители к-рых встречаются в микроорганизмах и растениях, используются для расщепления П. в. при осветлении фруктовых соков.

Количественно пектины определяют по объему CO_2 , образующегося при нагревании их с к-той; спектрофо-

тометрически — по реакции с карбазолом и др. Промышленные препараты характеризуют вязкостью пектинов и их способностью образовывать гели.

В промышленности пектины получают из кожуры цитрусов, яблок и кормового арбуза. П. в. применяют в пищевой промышленности (гл. обр. при получении мармелада и джемов), а также в фармацевтич. промышленности как гелеобразователи.

Лит.: Хенглейн Ф., в кн.: Биохимические методы анализа растений, пер. с нем., М., 1960; Comprehensive biochemistry, ed. M. Florin, E. H. Stotz, v. 5, N. Y.—L., 1963; Industrial gums, ed. R. L. Whistler, N. Y.—L., 1959; Пектиновые вещества и пектолитические ферменты, М., 1971 (Итоги науки, сер. Биохимия, под ред. В. Л. Кретовича); Химия углеводов, Библиографический указатель (1965—1968), М., 1971, с. 277. См. также лит. к ст. Полисахариды. Л. И. Лившиц.

ПЕНОПЛАСТЫ (foamed plastics, Schaumkunststoffe, mousses plastiques) — вид газонаполненных пластмасс. Последние обычно подразделяют на П. и поропласты. К П. относят материалы, в к-рых газ заполняет несобобщающиеся между собой ячейки; к поропластам — материалы, в к-рых заполненные газом полости сообщаются между собой. Такое деление газонаполненных пластмасс условно, поскольку практически не удается получить материал только с открытыми или только с закрытыми ячейками, причем даже для одного типа материала соотношение открытых и закрытых пор м. б. очень различным. В настоящей статье рассмотрены как П., так и поропласты.

К П. относят также пластики с полым наполнителем, к-рые, в отличие от остальных П., получают без вспенивания (см. ниже). Эти материалы имеют только закрытую структуру ячеек.

П. условно делят на легкие (высоковспененные) с кажущейся плотностью до 500 кг/м^3 и облегченные (частично вспененные, низковспененные, подвспененные) с кажущейся плотностью $500\text{—}800 \text{ кг/м}^3$. Различают также эластичные, полужесткие и жесткие П.

Получение. Технология получения П. состоит из операций приготовления композиции, введения газовой фазы в полимерную среду (чаще всего путем вспенивания), придания вспененной массе необходимой формы с последующей ее фиксацией. Операция формообразования может предшествовать процессу вспенивания.

В процессе приготовления композиции совмещают ингредиенты пластик. массы или резиновой смеси (форполимеры, олигомеры, полимеры, отвердители, катализаторы, пластификаторы, красители, стабилизаторы, наполнители, газообразователи и т. д.).

Для введения газовой фазы в полимерную среду применяют след. способы: 1) смешивание композиций, находящейся в вязкотекучем состоянии, с газом при нормальном давлении (механич. вспенивание); 2) насыщение композиций, находящихся в вязкотекучем состоянии (расплавы полимеров, олигомеры, пасты, сырые резиновые смеси), газом при высоком давлении; 3) насыщение композиций легкокипящими жидкостями, к-рые при нагревании превращаются в пар; 4) введение в композицию веществ (газообразователей), разлагающихся при нагревании с выделением большого количества газообразных продуктов; 5) совмещение компонентов, взаимодействующих между собой с выделением большого количества газообразных продуктов; 6) получение заготовок прессованием из композиций, наполненных растворимыми в воде веществами, впоследствии вымываемыми; 7) спекание неуплотненных порошкообразных материалов или пористых заготовок, полученных из порошков прессованием в холодных формах.

При механич. вспенивании в р-ры олигомеров или полимеров вводят поверхностно-активные в-ва, способствующие равномерному распределению в объеме материала пузырьков газа и обеспечивающие устойчивость пены в течение времени, достаточного для отверждения смолы. Вспенивание осуществляют в верти-

кальных цилиндрич. аппаратах, снабженных многолапными мешалками. В нижнюю часть аппарата при работающей мешалке подается сжатый воздух. Взбитая пена через отверстие в днище аппарата сливается в формы, в к-рых происходит сушка и отверждение (затвердевание) блоков П. Полученные рассмотренным способом материалы имеют преимущественно открытую структуру ячеек, т. е. растворитель, удаляясь в процессе сушки и отверждения из стенок ячеек, разрушает их. Этим методом получают П. преимущественно из карбамидных смол и поливинилхлорида (см. Мипора, Пенополивинилхлорид).

Газом при высоком давлении насыщают резиновые смеси, расплавы полимеров и полимерные пасты (суспензии полимеров в пластификаторе или мономере). Предварительно резиновой смеси экструдированием или каландрованием придается необходимая форма, полимерные пасты (напр., пластизоли) заливаются в открытые формы. Подготовленные полуфабрикаты помещают в автоклав, где производится насыщение их газом (N_2 , CO_2) под давлением. Величина давления зависит от вязкости полуфабриката. Полуфабрикаты резиновой смеси насыщают при давлении до 30 Мн/м^2 (300 кгс/см^2), полимерных паст — 3 Мн/м^2 (30 кгс/см^2). Под давлением происходит растворение газа в композиции до образования насыщенного р-ра. При последующем повышении темп-ры, необходимым для вулканизации резиновой смеси или желатинизации полимерных паст, и сбросе давления растворимость газа в композиции резко снижается и он начинает выделяться в виде газовых пузырьков, равномерно распределенных по объему композиции. При этом объем композиции увеличивается. В зависимости от степени насыщения и режима вспенивания получают П. преимущественно с открытой или закрытой структурой ячеек.

Насыщение расплавов полимеров газом и получение из них вспененных изделий производят на червячных литьевых машинах и в экструдерах. Расплав насыщают газом в материальном цилиндре литьевой машины или экструдера, в к-рый инертный газ подают через каналы в шнеках под давлением до 150 кгс/см^2 . При литье под давлением порция насыщенного газом расплава полимера впрыскивается в холодную литьевую форму, где вследствие резкого снижения давления происходит выделение газообразной фазы и вспенивание.

Экструдер, предназначенный для получения газонаполненных изделий, снабжается формообразующей и калибрующей головками, геометрически подобными, но имеющими различные размеры. Температурный режим строят т. обр., чтобы выходящий из формообразующей головки экструдат находился в высокоэластич. состоянии. Вспенивание изготовленных профилей может проходить вне экструдера при нагреве отформованного изделия или на выходе из головки экструдера. В первом случае получается, как правило, П. низкой плотности со смешанной структурой ячеек и пор, во втором — с более высокой плотностью и закрытой структурой ячеек. Для предотвращения вытягивания пены при выходе из экструдера внутри нее протягивается усиливающая сердцевина.

В производстве кабельных изделий такой сердцевинной служит металлич. проводник. При этом рецептура и режим получения вспененного на проводнике покрытия выбирают такими, чтобы обеспечить преимущественно закрытую структуру ячеек. При изготовлении более плотных пен одностадийным вспениванием не требуется усиливающей сердцевины, но необходима повышенная скорость экструзии и надежные примерные устройства, не тормозящие выход материала из головки.

Литьем под давлением и экструзией получают П. с преимущественно закрытой структурой ячеек и на-

ружной монолитной оболочкой (см. *Пенополивинилхлорид*, *Пенополиорганосилоксаны*).

Насыщение термопластичных полимерных материалов, имеющих форму гранул, легкокипящими жидкостями производится в процессе их получения, напр. при суспензионной полимеризации. Мономер и легкокипящую жидкость (изоэнтан, метилхлорид) подбирают т. обр., чтобы жидкость растворяла мономер, но не растворяла образующийся полимер. Выделение легкокипящей жидкости в виде отдельной фазы происходит в момент превращения капелек мономера в полимер. Поэтому в образующихся гранулах полимера появляются вкрапления равномерно распределенных капелек легкокипящей жидкости.

Насыщенные т. обр. гранулы засыпают в перфорированные стальные ограничительные формы и нагревают насыщенным водяным паром до темп-ры, превышающей темп-ру стеклования полимера. При этом происходит вспенивание гранул под давлением пара, образовавшегося из низкокипящей жидкости. Кажущаяся плотность получаемых П. регулируется степенью заполнения ограничительной формы или содержанием низкокипящей жидкости в гранулах.

Для получения П. более равномерной структуры гранулы подвергают предварительному подвешиванию в среде водяного пара до насыпной массы, равной требуемой кажущейся плотности П. После подсушки подвешенные гранулы засыпают в перфорированные формы, где производят их окончательное вспенивание в среде водяного пара при темп-ре ок. 100 °С и спекание. Получаемые П. имеют смешанную структуру ячеек (см. *Пенополистирол*).

С помощью газообразователей получают П. из термопластичных и термореактивных полимерных материалов. Изготовление П. из термопластов производят обычным литьем, прессованием, вальцеванием, литьем под давлением, экструзией. При изготовлении П. обычным литьем применяют мономеры или полимер-мономерные пасты, в к-рых растворяют газообразователь. Полученный компаунд заливают в форму и производят полимеризацию его при темп-ре ниже темп-ры разложения газообразователя. После этого блок полимера, являющийся по форме миниатюрой будущего изделия, извлекают из формы и нагревают до темп-ры выше темп-ры стеклования полимера и темп-ры разложения газообразователя. Очень важно, чтобы разложение газообразователя происходило в тот момент, когда полимер находится в высокоэластичном состоянии; в противном случае может произойти разрушение полимерной фазы.

Под действием выделяющихся при разложении газообразователя газов блок высокоэластич. полимера равномерно увеличивается в размерах во всех направлениях. Вспененная заготовка охлаждается до комнатной темп-ры для фиксации формы и предотвращения усадки изделия в результате ухода газа через стенки ячеек. Такой способ изготовления изделий из П. наз. **м а с ш т а б н ы м ф о р м о в а н и е м**.

Миниатюры для масштабного формования можно также получать прессованием из порошкообразных термопластов или полимер-мономерных паст. Компоненты полимерного материала тщательно перемешивают с порошкообразным газообразователем в шаровых мельницах или лопастных мешалках. Полученную композицию загружают в прессформу закрытого типа, в к-рой при темп-ре, превышающей темп-ру плавления полимера, формируется монолитный блок необходимой конфигурации. Выделяющийся при разложении газообразователя газ равномерно распределяется и растворяется в расплаве полимерного материала. После прессования заготовка охлаждается под давлением до комнатной темп-ры и извлекается из формы. Т. к. газ внутри такой заготовки находится под высоким давлени-

ем, масштабное формование изделия из нее должно быть произведено не позже чем через 1—2 сут.

Плоские заготовки, полученные прессованием, можно перерабатывать методом «самоформования» в газонаполненные изделия самой разнообразной конфигурации. Для этого заготовку закрепляют по контуру прижимной рамкой над ограничительной формой соответствующей конфигурации. При нагревании заготовки водяным паром до темп-ры, превышающей темп-ру стеклования полимера, происходит ее вспенивание. Увеличению размеров заготовки в плоскости препятствует прижимная рамка, поэтому заготовка искривляется и, расширяясь, достигает стенок ограничительной формы. Небольшое избыточное давление на заготовку сверху препятствует ее вспучиванию вверх. Фиксация формы изделия осуществляется охлаждением до комнатной темп-ры (см. *Пенополистирол*).

Заготовки в виде листов из полимер-мономерных паст получают вальцеванием. Затем листы помещают в герметичные формы и прогревают до завершения процесса полимеризации. Полученные при этом монолитные заготовки вспенивают в ограничительных формах при темп-ре выше темп-ры стеклования полимера (см. *Пенополивинилхлорид*).

Порошкообразные термопласты, совмещенные с газообразователем, а также пластмассы, имеющие форму гранул, поверхность к-рых опудривается газообразователем, м. б. переработаны в П. литьем под давлением или экструзией. Разложение газообразователя и насыщение газом расплава полимера происходит в материальном цилиндре соответствующих машин. Насыщенный газом расплав вырывается в литьевую форму или выдавливается через головку экструдера так же, как в рассмотренном выше методе насыщения расплава сжатым газом.

П. из термореактивных пластмасс изготавливают вспениванием полуфабриката в ограничительной форме. Полуфабрикат получают, смешивая твердые и плавкие компоненты (см. *Пенофенопласты* и *Пенополиорганосилоксаны*) на вальцах или в шнековых смесителях; в случае вязких компонентов (см. *Пеноэпоксиды*) используют лопастные смесители.

Если полуфабрикат изготавливают из твердых термореактивных смол, то после смешения компонентов на вальцах получают жесткую пленку толщиной 2—4 мм. Пленку дробят, а затем экструдировать через головку, позволяющую получать полуфабрикат в виде монолитного или полого прутка. Прутки разрезают затем на гранулы различной длины (шприцованный полуфабрикат). Для получения П. с заданной кажущейся плотностью в ограничительную форму загружают полуфабрикат с насыпной массой, равной кажущейся плотности будущего изделия. Ограничительная форма нагревается сначала до темп-ры вспенивания (темп-ры перехода полуфабриката в вязкотекучее состояние и разложения газообразователя), а затем до темп-ры отверждения смолы. Обычно нагревание производят с такой скоростью, чтобы нарастание вязкости отверждающейся смолы несколько опережало разложение газообразователя. Это способствует получению П. преимущественно с закрытой структурой ячеек. В процессе вспенивания внутри ограничительной формы развивается давление, достигающее 0,3—0,5 Мн/м² (3—5 кгс/см²). Поэтому ограничительные формы должны быть достаточно жесткими. Композиции, составленные из жидких термореактивных смол, совмещенных с газообразователем, поверхностно-активным веществом и др. компонентами, вспениваются и отверждаются также в ограничительных формах (см. *Пенофенопласты*, *Пеноорганосилоксаны*, *Пеноэпоксиды*).

При смешении компонентов нек-рых заливочных компаундов, находящихся в вязкотекучем состоянии (см. *Пенополиуретаны*, *Пенофенопласты*), или поли-

мерных паст (см. *Пенополивинилхлорид*) происходит выделение газообразных продуктов реакции (например, CO_2 , H_2), вспенивающих массу. Процесс изготовления П. из таких композиций м. б. одно- и двухстадийным. Одностадийный способ предусматривает одновременное смешивание всех компонентов в смесителе (якорные, пропеллерные, планетарные скоростные мешалки) и последующее вспенивание, в частности в ограничительной форме, к-рое начинается спустя 10—15 сек после смешения и заканчивается за 1—2 мин. Длительность отверждения пены определяется объемом массы и ее химическим составом и колеблется от нескольких ч до нескольких сут. Вспенивание и отверждение могут происходить при обычной и повышенной темп-ре.

При двухстадийном способе сначала изготавливают форполимер, а затем производят вспенивание в результате взаимодействия компонентов композиции с некоторыми низкомолекулярными веществами (напр., водой) и отверждение.

Произ-во П. из таких компаундов осуществляется непрерывным способом, заливкой в формы или напылением на изделие. Непрерывный способ предназначен для произ-ва пен в виде листов, блоков или полотен. Напылением создают тепло- или звукоизолирующие покрытия на готовых изделиях (трубопроводах, холодильных установках, строительных панелях, контейнерах и т. п.).

Для получения П. прессованием заготовок из термопластов и реактопластов, наполненных растворимыми в воде веществами, вначале тщательно смешивают порошкообразный полимер с порошком растворимого вещества. Затем полученную композицию прессуют в монолитный блок в прессформах, нагреваемых до темп-ры плавления полимера или отверждения смолы. Блок охлаждают до комнатной темп-ры и помещают в нагретую воду, к-рая вымывает находящиеся в полимере водорастворимые вещества. После этого блок порошковой заготовки высушивают.

Методом спекания пористых заготовок получают порошковые пластины из полимеров, темп-ра плавления к-рых лежит выше темп-ры их деструкции (напр., из фторопласта-4). В этом случае порошкообразный полимер уплотняют в холодных формах в таблетки определенной конфигурации и плотности. Затем таблетки спекают в печах в пористые заготовки. Порошкообразные частички соединяются одна с другой в процессе спекания только в местах контакта.

Для повышения жесткости и прочности П. армируют листовыми материалами (фанерой, металлом, слоистыми пластиками), металлич. прутками, проволокой, сеткой, сотами.

Свойства. П. обладают лучшими теплоизоляционными свойствами, чем традиционные теплоизолирующие материалы. Природа полимера незначительно влияет на величину коэфф. теплопроводности. В большей мере этот показатель зависит от природы газа, заполняющего ячейки. Лучшими теплоизоляционными свойствами обладают П., имеющие преимущественно закрытую структуру ячеек.

Природа полимера мало влияет также на диэлектрич. проницаемость П., но значительно сказывается на тангенсе угла диэлектрич. потерь. Диэлектрич. показатели зависят также от природы др. компонентов, входящих в композицию (газообразователей, поверхностно-активных веществ и т. п.).

П. с высоким содержанием закрытых ячеек имеют низкие показатели влаго- и водопоглощения. Наиболее быстро они поглощают воду в первые 7—10 сут, далее поглощение увеличивается очень медленно. Для П. с открытой структурой ячеек характерно нарастание водопоглощения во времени. П. с высоким содержанием закрытых ячеек хорошо сохраняют перво-

начальную плавучесть при пребывании в воде в течение нескольких лет.

П. с малой кажущейся плотностью имеют удовлетворительные механич. показатели, к-рые зависят не только от свойств материала стенок ячеек, но и от размеров и формы ячеек. Поэтому для оценки механич. свойств П. не всегда легко выбрать правильный критерий. Прочность большинства жестких П. имеет вполне определенную величину только при растяжении, когда в процессе испытания происходит разрыв образца. Сжатие П. в большинстве случаев не приводит к хрупкому разрушению всего образца при определенной нагрузке. Поэтому для характеристики прочности П. в этом случае определяют нагрузку, вызывающую заданную относительную деформацию материала.

П. обычно обладают анизотропией механич. свойств, обусловленной в основном вытянутой формой ячеек и ориентацией их стенок в направлении течения композиции при вспенивании. Степень анизотропии зависит от технологии получения П. Свободное вспенивание композиции приводит к образованию направленных ячеистых структур. Вспенивание в замкнутых объемах позволяет получать П. с более изотропными свойствами. Для ряда П. различие в прочностных характеристиках в направлении вспенивания и в перпендикулярном направлении составляет 25—30%.

Химич. стойкость П. и их сопротивляемость действию открытого пламени в значительной мере определяются природой полимера. *Огнестойкость* П. м. б. улучшена введением в композицию специальных пламягасящих добавок.

Применение. В качестве легкого конструкционного и теплоизоляционного материала П. широко используются для изготовления двух- и многослойных конструкций. Такие конструкции применяются в качестве несущих и навесных стеновых панелей и перегородок, а также для защитной и декоративной облицовки. Наиболее пригодны для этих целей пенополиуретаны, пенофенопласты и пенополистирол. Как теплоизоляционный материал, П. широко используются при изготовлении домашних холодильников, морозильных установок, рефрижераторов, газоразделительных установок, различных емкостей.

В радиотехнике и электронике П. применяются для электроизоляции узлов в приборах, каулирования и герметизации деталей, модулей, блоков, для изготовления антенных обтекателей, коаксиальных кабелей.

Низкое водопоглощение П. позволяет использовать их при изготовлении плавучих средств (бун, бакены, понтоны), спасательных средств (плотки, пояса, нагрудники), легких лодок, катеров.

П. с полностью открытыми ячейками нашли применение для фильтрации газов и жидкостей. П. широко применяют также в качестве упаковочных материалов.

Эластичные П. используются как амортизационный материал для изготовления мягкой мебели (подушки сидений, спинки, валики). Эластичные пенополиуретаны в виде листов используются для дублирования с тканями, идущими на пошив теплой одежды, а также в качестве подкладки под ковры. Амортизирующие, вибродемпфирующие и звукоизоляционные свойства эластичных полиуретановых и поливинилхлоридных П. позволяют применять эти материалы в качестве прокладок в касках и шлемах, в защитных рукавицах при работе с отбойными молотками, в вентиляционных установках и различных глушителях.

Перспективно применение П. для структурирования тяжелых и дренажа болотистых почв, удержания влаги в почвах, укрепления песчаных грунтов, в качестве искусственной почвы.

В 1964 мировое произ-во П. составляло 4—5% от общего произ-ва пластмасс, в 1970 оно возросло до 6—7%

(1,8—2,1 млн. т) и существует тенденция к его дальнейшему увеличению. См. также *Губчатые резины*.

Лит.: Берлин А. А., Основы производства газонаполненных пластмасс и эластомеров, М., 1954; Романенко И. Г., Физико-механические свойства пенных пластмасс, М., 1970; Справочник по пластическим массам, т. 2, М., 1969; Venning C. J., Plastics foams, v. 1—2, N. Y. — [a.o.], 1969; Кауфман Б. Н., Косырева З. С., Шмидт Л. М., Яхонтова Н. Е., Строительные поропласты, М., 1965; Пенопласты в машиностроении. Сб. ст., М., 1962; Пенопластмассы, сб. статей, под ред. А. А. Моисеева, В. В. Павлова и М. Я. Бородина, М., 1960; Юдин Е. Я. [и др.], Звукопоглощающие и звукоизоляционные материалы, М., 1966; Воробьев В. А., Андрианов Р. А., Полимерные теплоизоляционные материалы, М., 1972; Александров А. Я., Бородин М. Я., Павлов В. В., Конструкции с наполнителями из пенопластов, М., 1972; Химия и технология вспененных пластмасс (труды ин-та), Владимир, 1970; Bender R. J., Handbook of foamed plastics, Libertyville, 1965; Roman D., Kunststoffschäume, Münch., 1966; Вспененные пластические массы, Каталог, Черкассы, 1973. В. М. Виноградов.

ПЕНОПОЛИВИНИЛХЛОРИД [poly(vinyl chloride) foam, Polyvinylchloridschaumstoff, mousse de chlore de polyvinyle] — газонаполненный материал на основе поливинилхлорида или сополимеров винилхлорида.

Состав. В производстве П. используется эмульсионный поливинилхлорид (напр., отечественных марок Е-62, Е-66П), иногда смесь его с перхлорвиниловой смолой (хлорированный поливинилхлорид) или сополимеры винилхлорида с метилметакрилатом и др. Ввиду низкой темп-ры деструкции поливинилхлорида и отсутствия текучести ниже этой темп-ры, что создает большие трудности при формовании П., обязательным компонентом смеси являются пластификаторы (напр., дибутилфталат, трикрезилфосфат, диоктилфосфат) и мономеры (метилметакрилат и т. п.). Такие композиции наз. полимер-мономерными пастами (пластизолями). Соотношение пластификатора и мономера определяет степень жесткости П.

В качестве газообразователей применяют 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил, *n,n'*-окси-бис-бензолсульфогидразид, азодикарбонамид в сочетании с активаторами разложения (карбамид, стеараты или бензоаты цинка, кадмия, свинца и др.), бикарбонаты натрия и аммония и др. В некоторых случаях вспенивающим агентом являются легкокипящие жидкости (напр., фреоны) или газы, к-рыми предварительно насыщают композицию.

Способы изготовления. При получении П. используют большинство способов, применяемых в производстве пенопластов.

Вспенивание газом образователями осуществляют при изготовлении жесткого и эластичного П. преимущественно с закрытой структурой ячеек. П. формируют прессованием или экструзией. Прессованием получают заготовки при 170 °С и давлении около 15 Мн/м² (150 кгс/см²). Монолитная заготовка вспенивается при повторном нагревании в ограничительной форме при 100—110 °С, т. е. в зоне высокоэластичных деформаций полимера.

Широко применяют экструзионный способ изготовления П., позволяющий получать как высоковспененный, так и низко-

вспененный пенополивинилхлорид. Экструзией можно изготавливать эластичный и полужесткий П., известный в СССР под названием «пено-эласт». Пена, выходящая из головки экструдера, в этом случае не требует специальной поддержки или усиления сердцевины. Легкость и конструкционную прочность П. придает модификация поливинилхлорида каучуком.

Промышленное значение имеет экструзионный метод изготовления легких жестких П. с применением так называемых временных пластификаторов (легколетучих соединений, напр. ацетона), удаляемых из материала в процессе его получения. П., производимый этим способом, имеет преимущественно закрытую структуру ячеек.

Большое распространение получил способ изготовления из поливинилхлоридных композиций тонких вспененных эластичных покрытий типа *кожи искусственной*. Они готовятся из пластизолов (см. *Пасты полимерные*) или каландрированных пленок с применением газообразователей. По этому способу получают П. со смешанной структурой ячеек.

Насыщение газами или низкокипящими жидкостями. Пластизол насыщается азотом, двуокисью углерода, фреонами и после этого выдавливается через сливные устройства на транспортер, где вспенивается, желатинизуется и сплавляется.

Этим способом в СССР получается эластичный и жесткий П., известный под названием «винипор».

Эффективный способ изготовления эластичного П. — механическое вспенивание. Этот способ не получал промышленного развития из-за высокой кажущейся плотности образующихся пен, пока не были подобраны поверхностно-активные вещества, позволяющие придать пене легкость и стабильность. В качестве таких веществ применяют соли щелочных металлов, кремнийорганич. соединения и др.

Вспенивание под действием газов, выделяющихся при реакции между компонентами смеси. Этим методом можно получать как эластичный, так и жесткий

Таблица 1. Свойства жесткого пенополивинилхлорида отечественных марок

Показатель	ПХВ-1	ПХВ-2	ПВ-1	Винипор (полужесткий)
Преобладающая структура ячеек		Замкнутая		Открытая
Кажущаяся плотность, кг/м ³	70—130	130—220	50—110	100—120
Прочность, Мн/м ² (кгс/см ²)				
при растяжении	2(20)	4,5(45)	—	—
« сжатии	0,4—0,7 (4—7)	0,8—1,5 (8—15)	0,2—0,4 (2—4)	—
Модуль упругости, Мн/м ² (кгс/см ²)				
при растяжении	85(850)	180(1800)	—	—
« сжатии	80(800)	205(2050)	—	0,64(6,35)
Ударная вязкость, кДж/м ² (кгс·см/см ²)	0,7—0,9	1,7	0,6—0,7	1,5
Диэлектрич. проницаемость при 10 ⁶ гц	1,6	1,8	—	1,0—1,2
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 10 ⁶ гц	0,015	0,016	—	0,0088
Электрич. прочность, кВ/мм	3,9	4,1	—	—
Коэфф. теплопроводности, вт/(м·К) [ккал/(м·ч·°С)]	0,030—0,043 (0,026—0,037)	0,052—0,056 (0,045—0,048)	0,029—0,031 (0,025—0,027)	0,051 (0,044)
Рабочая температура, °С	от -60 до +60			от -10 до 55
Линейная усадка при 60°С за 24 ч, %, не более	1,0	1,0	1,0	0,5
Водопоглощение за 24 ч, кг/м ² , не более	0,25	0,3	0,25	—
Щелочность (в пересчете на Na ₂ CO ₃), %, не более	5,0	—	1,0	—
Содержание ионов Cl ⁻ , %, не более	2,0	—	0,5	—
Горючесть	Не горит при вынесении из пламени			Трудновоспламеняемый

П. Для получения эластичного П. в состав композиции вводят боргидрид натрия, к-рый реагирует с водой с выделением газообразного водорода. Кажущаяся плотность образующегося П. не менее 120 кг/м³.

Жесткий П. с повышенной теплостойкостью получается из поливинилхлорида, диизоцианата, мелнинового ангидрида, мономера, катализаторов и наполнителей. Компоненты смеси тщательно перемешивают и нагревают при 170 °С и давлении около 30 Мн/м² (300 кгс/см²) до перехода полимера в гелеобразное состояние. Одновременно начинается сополимеризация мелнинового ангидрида с мономером и прививка сополимера к поливинилхлориду. Сополимеризацию прекращают, пресс-форму охлаждают под давлением и извлекают заготовку из формы, когда полимер еще термопластичен. Вспенивание осуществляют, прогревая заготовку горячей водой или водяным паром. На этой стадии происходит размягчение полимеров и вспенивание углекислым газом, образующимся при взаимодействии изоцианата с водой и с кислотными группами сополимера. Параллельно со вспениванием проходит реакция сшивания макромолекул поливинилхлорида. В результате получается легкий и прочный П. с преимущественно закрытой структурой ячеек, известный в СССР под маркой «пеноизовинил».

Вместо ванием растворимых наполнителей (минеральных солей, крахмала и др.) из отформованной прогретой заготовки получают пористый эластичный и жесткий пенополивинилхлорид. Однако этот способ не находит широкого применения.

Свойства и применение. По химич. стойкости, горючести, устойчивости к действию растворителей, окислителей и света П. аналогичен соответствующим вспененным полимерам (см. *Винилхлорида полимеры, Винилхлорида сополимеры*).

П. легко обрабатывается на деревообрабатывающих станках и ручным столярным инструментом. Плиты П. могут быть склеены между собой, а также с др. материалами (металлом, древесиной, пластмассой и т. д.) различными клеями (преимущественно фенольно-каучуковыми). Недосток П.— корродирующее действие на незащищенные металлич. поверхности. Основные свойства П. представлены в табл. 1—4.

Жесткий П. с замкнутой структурой ячеек используется как конструкционный, звуко- и теплоизоляционный материал. Этот П. достаточно прочен, водостоек и не тонет в воде. В основном его применяют в строительстве, авиационной пром-сти, судостроении, для изготовления плавучих изделий (спасательных средств, буйков, плотов и т. п.).

Жесткий П. с преимущественно открытыми ячейками обладает отличными звукопоглощающими св-вами в широком диапазоне частот и применяется для глушения шумов. Из него создают либо специальные конструкции, либо облицовывают им внутреннюю поверхность помещения, где расположены источники шума. Из такого П. готовят фильтры, а также разделители и сепараторы для электротехнич. пром-сти.

Эластичный П. с замкнутой структурой ячеек применяется для изготовления амортизаторов, упругих, мягких и звукоизолирующих прокладок, плавучих и спасательных средств. Из него готовят виброзащитные устройства, эластичные ограждающие средства, детали для мебели, подошвы для обуви, спортивный инвентарь. Эластичный П. с открытыми ячейками применяется как мягкий амортизирующий и звукопоглощающий материал, гл. обр. при изготовлении декоративных рельефных обивок мебели и автомашин, подкладок под ковры, линолеум, ткань, одежду и т. д. Рулонный П. типа искусственной кожи используется для пошива одежды, обтяжки мебели, обивки сидений, изготовления обуви и т. д. Из эластичного П., получаемого путем экструзии, изготавливают вспененную изоляцию на

Таблица 2. Свойства жесткого пенополивинилхлорида зарубежных марок

Показатель	Клежесель (Франция)	Фи-ви (Великобритания)	Эарекс (Швейцария)
Преобладающая структура ячеек	З а м к н у т а я		
Кажущаяся плотность, кг/м ³	40—75	32	50—125
Прочность, Мн/м ² (кгс/см ²) при сжатии	0,4—0,95 (4—9,5)	0,14 (1,45)	0,16—0,33 (1,6—3,3)
» сдвиге	0,3—0,7 (3—7)	—	—
» растяжении	0,8—1,5 (8—15)	0,6(6,2)	—
Теплостойкость, °С	Не менее 90	60	60
Кoeff. теплопроводности, вт/(м·К) [ккал/(м·ч·°С)]	0,035—0,047 (0,03—0,04)	—	0,037 (0,032)

Таблица 3. Свойства эластичного пенополивинилхлорида отечественных марок

Показатель	ПХВ-Э	Винипор	Пеноэласт
Преобладающая структура ячеек	З а м к н у т а я		
Кажущаяся плотность, кг/м ³	100—270	Открытая 80—180	З а м к н у т а я 80—300
Прочность при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²)	0,2—0,6 (2—6)	0,08—0,15 (0,8—1,5)	0,5—1,5 (5—15)
Относительное удлинение при разрыве, %	80—105	80—150	150—250
Эластичность по отскоку, %	—	20—25	25—30
Относительная остаточная деформация при 50%-ном сжатии за 72 ч, %	—	5—15	10—20
Водопоглощение за 24 ч, кг/м ² , не более	0,05	—	0,09
Рабочая температура, °С	от -10 до +40	от -10 до +60	от -20 до +60
Усадка объемная за 24 ч, %, не более	—	—	—
при 50°С	20—15	1	8—12
» 60°С	—	—	—

Таблица 4. Свойства эластичного пенополивинилхлорида зарубежных марок

Показатель	Эласто-фоум (США)	Дуфлекс (Великобритания)	Тривипор (ФРГ)	Динапор (США)
Преобладающая структура ячеек	О т к р ы т а я			
Кажущаяся плотность, кг/м ³	90	Смешанная 80—120	100	32—43
Прочность при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²)	0,17 (1,69)	Не менее 0,12 (1,20)	0,13 (1,30)	0,03—0,05 (0,35—0,56)
Относительное удлинение при разрыве, %	180	Не менее 100	100	—
Модуль упругости при 50%-ном сжатии, Мн/м ² (кгс/см ²)	0,006 (0,06)	—	0,006 (0,06)	—
Эластичность по отскоку, %	55	—	—	—
Остаточная деформация, % при 60°С	10	—	7—13	—
» 20°С	—	Не более 20	—	—

токопроводящих жилах, профильные изделия и облегченные листы, пористые шланги для распылительной поливки и т. д. Основной недостаток эластичного П. — высокая кажущаяся плотность. Несмотря на это, в ряде областей применения он выдерживает конкуренцию с др. пенопластами благодаря своим специфич. свойствам — способности к высокочастотной сварке с декоративными пленками, тканями, кожей, а также высокой упругости.

П. занимает 3-е место среди др. пенопластов по объему мирового произ-ва (после пенополиуретанов и пенополистирола).

Наиболее известными являются след. марки П.: ПХВ-1, ПХВ-2, ПВ-1, ПХВ-Э, винипор, пеноэласт (СССР); эластофом, динапор (США); дуфлекс, витасел, фи-ви, аэролам (Великобритания); клежесел, армосель (Франция); тровипор (ФРГ); эарекс (Швейцария); кадорит (Италия); виникорк (Япония).

Лит. см. при статьях *Пенопласты* и *Винилхлорида полимеры*. И. П. Ротенберг.

ПЕНОПОЛИОЛЕФИНЫ (polyolefine foams, Polyolefinschaumstoffe, polyoléfinés mousses).

Состав. В производстве П. обычно применяют полиэтилен низкой и высокой плотности, реже полипропилен, полиизобутилен или сополимеры этилена с винилацетатом. Вспенивающими агентами служат азодикарбонамид (порофор 4ХЗ-21), N, N'-динитроэноптаметилентетрамин (порофор 18), азодикарбоксилат бария, минеральные газообразователи (углекислый аммоний, углекислый натрий и др.), а также легкокипящие жидкости (например, 1,2-дихлортетрафторэтан). Чаще всего используется азодикарбонамид, так как для него характерно наиболее высокое газовое число (194—220 см³/г). Кроме того, этот газообразователь нетоксичен, скорость и температурный интервал его распада можно изменять, вводя такие вещества, как стеараты.

Для достижения заданных физико-химич. свойств и теплостойкости в состав композиции вводят наполнители — сажу, графит, окись титана, окись кремния. Для придания П. негорючести в композицию вводят трехокись сурьмы, хлор- или бромсодержащие вещества.

Способы изготовления. Подавляющее количество П. изготавливают вспениванием с помощью газообразователей. При этом получают П. с кажущейся плотностью от 30—60 кг/м³ (высоковспененные) до 400—500 кг/м³ (низковспененные). Заготовки для вспенивания формуют прессованием, экструзией или литьем под давлением. О методах формования заготовок см. *Пенопласты*.

Вспениванием отпрессованных заготовок получают П. с кажущейся плотностью 60 кг/м³ и выше, характеризующихся равномерным распределением изолированных газовых ячеек в материале. Обычно в состав композиции вводят органич. перекиси (перекись дикумилла, перекись трет.-бутилкумила и др.), к-рые, реагируя с полимером в процессе прессования и вспенивания, придают ему сетчатую структуру.

Экструзией композиции с одновременным или последующим вспениванием изготавливают профильные изделия. При одновременном вспенивании получают П. с кажущейся плотностью 400 кг/м³ и выше; они имеют замкнутую структуру ячеек. Материал такой же плотности получают литьем под давлением. Экструзией с последующим вспениванием удается получить материал с кажущейся плотностью до 100 кг/м³.

Вспениванием с помощью легкой пнящей жидкости создают пенополиэтилен с кажущейся плотностью 50 кг/м³ и более. Изделия формуют экструзией со вспениванием по выходе из го-

ловки экструдера. Метод разработан недавно и не нашел еще должного применения.

Пенополиэтилен с кажущейся плотностью 500 кг/м³ производят также насыщением композиции азотом или углекислым газом под давлением 3 Мн/м² (30 кгс/см²) при 160 °С. Полученный таким способом П. содержит большое число ячеек открытой структуры.

Пористый полиэтилен с кажущейся плотностью 400—600 кг/м³ и малой газопроводностью изготавливают из композиций, наполненных водорастворимыми веществами (хлористым натрием, крахмалом и другими).

Ионизирующее излучение вызывает сшивание молекул полиэтилена с выделением водорода, вспенивающего полимер. При этом получается мелкопористый материал с кажущейся плотностью 500—600 кг/м³.

Свойства и применение. Высокие диэлектрич. свойства пенополиэтилена (табл. 1) позволяют применять его для изготовления эластичной электрич. изоляции. Низковспененный П. обладает удовлетворительными механич. свойствами (табл. 2). Он характеризуется от-

Таблица 1. Диэлектрические свойства изоляции из низковспененного и монолитного полиэтилена

Показатель	Низковспененный полиэтилен	Монолитный полиэтилен
Кажущаяся плотность, кг/м ³	450—470	920
Диэлектрич. проницаемость при 10 ⁶ гц	1,48—1,50	2,2—2,3
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 10 ⁶ гц, не более	0,0008	0,0004
Электрич. прочность, кВ/мм	9,0—9,5	20—30
Уд. объемное электрич. сопротивление, Ом·м (ом·см)	450	510
	(4,5·10 ¹⁶)	(5,1·10 ¹⁶)

Таблица 2. Механические свойства труб из низковспененного и монолитного полиэтилена

Показатель	Низковспененный полиэтилен	Монолитный полиэтилен
Кажущаяся плотность, кг/м ³	500—600	920
Прочность при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²)	5—6 (50—60)	10,5—12 (105—120)
Относительное удлинение, %	60—80	180—200

сутствием усадки, не коробится, его поверхности м. б. придан красивый рисунок. Из этого П. изготавлиют достаточно прочные и легкие трубы и листы. Механич. свойства листов из низковспененного полиэтилена с кажущейся плотностью 450—500 кг/м³ приведены ниже:

Прочность при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²), не менее	
вдоль направления экструзии	4 (40)
поперек » »	3,6 (36)
Относительное удлинение при растяжении, %, не менее	
вдоль направления экструзии	100
поперек » »	70

Основные свойства высокоспененного полиэтилена приведены в табл. 3.

Пенополиэтилен используют в качестве фильтрующих элементов, обладающих высокой химич. стойкостью. Ниже приведены нек-рые показатели полиэтиленовых фильтров отечественной марки ФЭП-1 с размерами пор 30—40 мкм:

Кажущаяся плотность, кг/м ³	300—320
Пористость, %, не менее	65
Газопроницаемость, м ³ ·см/мм вод. ст.·м ² ·ч	50—60
Производительность (при фильтрации р-ра метилцеллюлозы с вязкостью 1500—2000 с-р при давлении 4—5 кгс/см ²), л/м ² ·ч	700—800

Таблица 3. Свойства различных марок высококачественного полиэтилена

Показатель	Этафом (США)	Санфом (Япония)	ППЭ-2 (СССР)
Кажущаяся плотность, кг/м ³	45-60	60-70	55-65
Прочность при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²)	0,14-0,42 (1,4-4,2)	0,5-0,72 (5,0-7,2)	0,52-0,83 (5,2-8,3)
Относительное удлинение, %	—	200-230	210-230
Эластичность по отскоку, %	30-35	37	36-41
Кoeff. теплопроводности, вт/(м·К) [ккал/(м·ч·°С)]	0,035-0,047 (0,03-0,04)	0,047 (0,04)	0,041-0,047 (0,035-0,040)
Водопоглощение за 24 ч, %, не более	1,0	1,0	1,0

П. используют для изготовления тары для различных деталей в автомобилестроении и мебели промышленности в качестве упаковочного материала, уплотнителей и теплоизоляции в строительстве и сельском хозяйстве, для изготовления плавучих средств (рыболовных снастей, поплавков, спасательных жилетов и кругов) и спортивного инвентаря (водных лыж, обивки спортивных лодок, гимнастич. матов) и др.

Пороласты могут применяться в качестве пневмоглушителей в машиностроении.

Впервые пенополиэтилен получен в 40-х годах в Англии. Наиболее известными марками П. являются: П П Э - 2, Ф Э П - 1 (СССР), этафом (США), пластазот (Великобритания), софтлон, х и этилен С, санфом (Япония).

Лит.: SPE Journal, № 9, 18 (1962); Japan plast. age, 7, № 6, 31, (1969); Kadowaki Y., Sasajima J., Chem. Economy and Eng. Rev., 2, № 3, 54 (1970); Benning C. J., Plast. Foams, v. 1, 262 (1969). См. также литературу при статьях *Пенопласты*, *Этилена полимеры*, *Пропилена полимеры*, *Изобутилена полимеры*.

ПЕНОПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНЫ (silicone foams, Silikon-Schaumstoffe, mousses de silicone) — газонаполненные материалы на основе кремнийорганических полимеров.

Эластичные П. (пенорезины, или губчатые резины, а также пеногерметики) изготавливаются на основе сополимеров диметилсиландиола с метилвинил (или фенил)силандиолом молекулярной массы 300 000—800 000 (см. *Кремнийорганические каучуки*). Жесткие П. получают из сополимеров метилфенилсиландиола и фенил (или метил)силантриола (см. *Кремнийорганические полимеры*).

Способы изготовления. Основной метод получения П. — вспенивание композиций, содержащих газообразователи. (О принципиальных основах методов получения газонаполненных материалов см. *Пенопласты*.) В качестве последних применяют вещества, разлагающиеся при нагревании с выделением газообразных продуктов (динитрил азо-бис-изомасляной к-ты, динитрозопентаметилентетрамин, азодикарбонамид, аминогуанидинбикарбонат, карбонат аммония, бикарбонат натрия), или полиалкилгидросилоксаны (напр., полиэтил- или полиметилгидросилоксаны), при реакции которых с амино- или гидроксилсодержащими соединениями выделяется водород, вспенивающий композицию.

Вспенивание можно производить также, насыщая полиорганосилоксановую композицию инертным газом (N₂) под давлением. После частичного отверждения или вулканизации внешнее давление снимается и растворенный газ «вспенивает» массу. Затем производится окончательное отверждение. Однако на практике этот метод находит ограниченное применение.

Для согласования скоростей отверждения и газоразделения в состав композиций вводят катализаторы и ус-

корители: четвертичные аммонийные соли силанолов, соли и гидроокиси щелочных металлов, оловянные или свинцовые соли карбоновых к-т, амины или олигоамиды, соединения платины и др. Активными катализаторами отверждения являются нек-рые газообразователи: динитрозопентаметилентетрамин, аминогуанидинбикарбонат.

Пенопласты на основе полиорганосилоксанов обладают низкой прочностью. Для получения более прочных материалов, особенно для повышения их стойкости к ударным нагрузкам и резкой смене темп-р, в состав П. вводят волокнистые или чешуйчатые наполнители (стеклянные или асбестовые волокна, молотый асбест, кварц, окислы металлов, мелкодисперсный алюминий и др.). Наполнители могут существенно влиять и на скорость отверждения кремнийорганич. полимеров. Пенопласты из смесей кремнийорганич. полимеров с эпоксидными и феноло-формальдегидными смолами, полиуретанами также имеют более высокие прочностные характеристики по сравнению с П., но в этом случае снижается термоокислительная стойкость материалов, увеличивается дизлектич. потери и теплопроводность.

Заготовки для произ-ва изделий из эластичных П. формуют прессованием композиции, полученной смешением компонентов на вальцах. Во время прессования в закрытых прессформах при 110—120 °С происходит формообразование массы, ее частичная вулканизация, разложение газообразователя и насыщение массы газом. Заготовку охлаждают под давлением, переносят в ограничительную форму, предназначенную для масштабного формования, и вновь нагревают. Под давлением расширяющегося газа объем заготовки возрастает, форма заполняется и структура пены фиксируется вулканизацией.

Термостойкие и морозостойкие пеногерметики (напр., отечественных марок ВПГ-1 и ВПГ-2) получают из композиций, содержащих полиметил- или полиметилфенилсилоксановый каучук, упрочняющий наполнитель, водород- и гидроксилсодержащие компоненты, олеоорганич. катализатор холодной вулканизации. Пенообразующие компоненты перемешивают, заливают или вводят с помощью шприца в герметизируемую емкость. После короткого индукционного периода начинается вспенивание и одновременная вулканизация массы. Вулканизация пеногерметика протекает при комнатной темп-ре в течение 10—15 ч.

При изготовлении жестких П. в виде плит или формованных изделий смесь полиметилфенилсилоксана с динитрозопентаметилентетрамином, diaзодикарбонамидом и тонкодисперсным хризотильным асбестом (или алюминиевой пудрой) гомогенизируется при 80—100 °С на вальцах, после чего измельчается (до насыпной массы ~600 кг/м³). Порошкообразный полуфабрикат сохраняет способность к вспениванию в течение 6 мес. При 80—100 °С порошок плавится, при 120—130 °С происходит разложение газообразователя, вспенивающаяся масса заполняет объем ограничительной формы, одновременно отверждаясь. Нагрев продолжается до 170 °С, причем степень отверждения достигает 20—30%, а линейная усадка ок. 0,5%. После этого изделие извлекают из формы и прогревают на воздухе при 200 °С в течение 12 ч или при 250 °С в течение 6 ч до полного отверждения. Линейная усадка при этом составляет ок. ~2%.

Вследствие значительной усадки этот вид П. малопримочен для непосредственного вспенивания в конструкциях, т. к. в материале возникают значительные напряжения, к-рые могут привести к растрескиванию или отрыву наполнителя от стенок. Вспенивание жестких П. в конструкциях можно осуществлять только при изготовлении изделий однократного использования. Процесс в этом случае останавливают после первой стадии отверждения, когда усадка еще невелика.

Дальнейшее отверждение происходит непосредственно во время эксплуатации конструкции при высоких темп-рах, когда усадка компенсируется термич. удлинением, к-рое весьма велико (температурный коэфф. линейного расширения жесткого П. $\sim 12 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

Для вспенивания и отверждения в конструкции, многократно подвергающихся нагреву при эксплуатации, можно применять полуфабрикат, приготовленный указанным выше способом из смолы, полученной из смеси три- и дифункциональных мономеров. П. этого типа обладают упругоэластич. свойствами. Однако после длительной эксплуатации на воздухе при 250—300 °С в результате термоокислительных процессов происходит повышение их жесткости и усадка.

Жесткие П. холодного отверждения изготавливают также с применением полиметилгидросилоксанов или поливинилгидросилоксанов в качестве газообразователей и отвердителей. Кажущаяся плотность таких материалов от 300 до 1200 кг/м³. В состав композиций вводят наполнители: окислы железа, кремния, алюминия.

Свойства. П. характеризуются высокой тепло- и термостойкостью. Они способны длительно (сотни ч) сохранять хорошие диэлектрические и теплоизоляционные свойства при 250 °С и одновременно (несколько ч) — при 350 °С. Введение наполнителей повышает термостабильность П. (они приобретают способность выдерживать длительный нагрев при 350 °С и кратковременный — при 450 °С).

Жесткие П. без наполнителей вследствие большого термич. линейного расширения выдерживают тепловой удар с перепадом темп-р до 150 °С. В случае наполненных П. этот показатель повышается до 250 °С.

При темп-рах выше 350 °С на воздухе П. быстро окисляются с выделением органич. соединений, к-рые при 750—800 °С воспламеняются. П. без наполнителей после этого превращаются в пористый остаток (SiO₂). П. с 10—20 мас. ч. мелкодисперсного алюминия после термообработки при 400—500 °С теряет органич. радикалы и превращается в материал керамич. типа, сохраняющий механич. прочность до темп-ры 500 °С.

П. не вызывают коррозии черных и цветных металлов, набухают в органич. неполярных и слабополярных растворителях. Их можно склеивать с различными материалами. Жесткие П. склеивают с металлами клеями холодного отверждения во избежание растрескивания материала. Обычно на металл перед склейкой наносится подслоя феноло-каучукового клея (напр., отечественной марки ВК-32-200).

Свойства одного из эластичных П. — губчатой резины ВРП-1 приведены ниже:

Кажущаяся плотность, кг/м ³	300—500
Темп-ра хрупкости, °С	-76
Рабочий интервал темп-р, °С	-60 до +300
Водопоглощение, %	
за 24 ч	2-3
за 48 ч	5-7
Относительное сжатие, %	50-60
Коэфф. высокоэластич. восстановления, %	85

Характеристики нек-рых пеногерметиков приведены в табл. 1, жестких П. — в табл. 2.

Применение. П. применяются в качестве теплоизоляционных, электроизоляционных материалов и наполнителей в конструкциях, длительно работающих при темп-рах 200—350 °С и кратковременно при 400—450 °С, а также в абляционных покрытиях.

Эластичные П. широко применяют для герметизации разъемных соединений при темп-рах до 300 °С, в качестве амортизирующего и уплотняющего материала. Кроме того, за рубежом они рекомендованы в качестве материала для противопожарных перегородок и теплозащитных экранов самолетов, космич. кораблей, теплоизоляции топливных баков, огнезащитной упаковки,

для электро- и звукоизоляции. Пеногерметики применяют для заполнения электронных блоков, герметизации неразъемных соединений и др. целей. При этом по сравнению с невспененными герметиками достигается снижение массы изделий и расхода материалов.

Таблица 1. Основные свойства пеногерметиков отечественных марок

Показатель	ВПГ-1	ВПГ-2
Кажущаяся плотность, кг/м ³	500—700	400—600
Водопоглощение за 10 сут, %	1,2	3,2
Темп-ра хрупкости, °С	-76	-76
Диэлектрическая проницаемость (10 ⁶ гу) при		
20 °С	3,81	4,05
250 °С (100 ч)	3,57	3,60
Тангенс угла диэлектрических потерь (10 ⁶ гу) при		
20 °С	0,0059	0,0041
250 °С (100 ч)	0,0021	0,0019
Коэфф. теплопроводности, вт/(м·К) [ккал/(м·ч·°С)]	0,17 (0,15)	0,11 (0,09)

Таблица 2. Некоторые свойства жестких пенопластов на основе полиметил(фенил)силоксанов (кажущаяся плотность 250—300 кг/м³)

Показатель	К-40		К-9
	без наполнителя	с 12 мас. ч. алюминия	с 10 мас. ч. асбеста
Прочность при сжатии, Мн/м ² (кгс/см ²), при			
20 °С	1,4(14)	1,94(19,4)	2,2(22)
250 °С	0,28(2,8)	0,58(5,8)	1,05(10,5)
300 °С	0,15(1,5)	0,54(5,4)	0,73(7,3)
Линейная усадка за 100 ч, %, при			
250 °С	0,4	0,5	0,2
300 °С	1,9	2,0	0,9
Диэлектрич. проницаемость при 10 ¹⁰ гу	1,31	2,1	1,35
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 10 ¹⁰ гу	0,002	0,013	0,0015
Коэфф. теплопроводности при 200 °С, вт/(м·К) [ккал/(м·ч·°С)]	0,058 (0,050)	0,088 (0,075)	0,076 (0,065)
Температурный коэфф. линейного расширения при 20—200 °С, °С ⁻¹	12·10 ⁻⁵	(7,7—10)10 ⁻⁵	(7,5—10,5)10 ⁻⁵

Жесткие и упругоэластичные П., как уже указывалось, находят широкое применение в различных конструкциях, используются в качестве тепло- и электроизоляционных материалов в строительстве, машиностроении, авиационной пром-сти.

Наиболее широко известны след. марки эластичных П. — ВРП-1 (СССР), силистик РТВС-5370, силистик-59, силистик-69, РТВ-7, РТВ-757 (США); пеногерметиков — ВПГ-1, ВПГ-2 (СССР); жестких П. — Р-7001, Р-7002, Р-7003, кор-фоум (США), К-40, К-9 (СССР).

Лит.: Козловская Л. Н., Руденко Н. И., Кауч. и рез., № 4, 19 (1962); Соломатин А. В., Шалаева И. А., там же, № 7, 16 (1967); Plast. World, 22, № 11, 73 (1964); Metal Progress, 88, № 1, 8 (1965); Aircraft Eng., 37, № 11, 354 (1965); Materials in Design Eng., 64, № 7, 60 (1966); J. Macromol. Sci., A3, № 4, 585 (1969). См. также лит. при статье Пенопласты. М. Я. Бородин.

ПЕНОПОЛИСТИРОЛ (foamed polystyrene, Schaumpolystyrol, polystèrene moussés) — газонаполненный материал на основе полистирола, его производных или сополимеров стирола.

Состав. В производстве П. используют обычно полистирол, реже — полимонохлорстирол, полидихлорсти-

рол и сополимеры стирола с акрилонитрилом, бутадиеном и акрилонитрилом (АБС-сополимер). Для вспенивания применяют газообразователи—2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (порофор N), диазоминобензол, углекислый аммоний, бикарбонат натрия и др., или легкокипящие жидкости (изопентан, метилхлорид, петролейный эфир и др.).

Способность к самозатуханию П. достигается введением в композицию антипиренов (напр., тетрабромпарахлорола, 1,2-дибромэтилбензола или соединений сурьмы и фосфора). В композицию могут входить красители, пластификаторы, наполнители (напр., тонкодисперсный порошок алюминия).

Способы изготовления. Подавляющее количество П. (напр., отечественные марки ПСБ, ПСБ-С) производится вспениванием парами легкокипящей жидкости. Метод высокопроизводителен и прост в аппаратном оформлении. Для получения П. этим методом производят грануляционную полимеризацию стирола в присутствии углеводорода, растворимого в стироле и нерастворимого в полистироле (о принципиальных основах этого метода см. *Пенопласты*). Для предварительного вспенивания гранулы нагревают горячей водой, паром или горячим воздухом до 90—120 °С в аппаратах периодического (вертикальные резервуары с мешалкой, ванны) или непрерывного действия (шнековые, механические, барабанные вспениватели). Объем гранул увеличивается в 10—30 раз в зависимости от количества жидкости в полистироле. Гранулы высушивают (если предварительное вспенивание производилось водой или водяным паром) и выдерживают при комнатной температуре в течение 6—24 ч с тем, чтобы частичное разрыхление в полостях гранул, вызванное изменением объема жидкости в них при охлаждении, было скомпенсировано в результате проникновения внутрь гранул воздуха.

Спекание гранул с одновременным формированием изделий осуществляют на оборудовании периодического (переносные и стационарные перфорированные формы, автоклавы, формляющие конструкции) и непрерывного действия (конвейерные линии, карусельные машины, установки горизонтального и вертикального типа). В качестве теплоносителя используют водяной пар, токи высокой частоты, ИК-облучение. Гранулы нагревают до 100—120 °С. При этом полистирол переходит в высокоэластич. состояние, а в гранулах создается давление паров низкокипящей жидкости и воздуха, в результате чего гранулы увеличиваются в объеме и заполняют ограничительную форму. Под внутренним давлением паров и воздуха стенки образующихся ячеек деформируются и свариваются в местах контакта друг с другом. Отформованное изделие быстро охлаждают в формах до 40—50 °С, фиксируя структуру пены и форму изделия.

Вспениванием композиций на основе полистирола с газообразователями изготавливают П. отечественных марок ПС-1, ПС-2, ПС-4 и др. Компоненты (эмульсионный полистирол, газообразователь, в нек-рых случаях пластификатор, краситель, наполнитель) тщательно перемешивают 10—14 ч в шаровых мельницах, лопастных мешалках или ротационных аппаратах. Из смеси формуют заготовки в прессформах закрытого типа при 140—170 °С и давлении 15—20 Мн/м² (150—200 кгс/см²). Заготовки вспенивают в ограничительных формах с одновременным масштабным формированием или самоформованием изделий при 110—140 °С.

Если заготовка должна быть изготовлена заливкой массы в форму, то композиции придают текучесть, добавляя в нее нек-рое количество стирола или метилметакрилата. Компоненты (включая инициатор полимеризации и газообразователь) смешивают в смесителе или на вальцах, получая т. наз. полимер-мономерную пасту. Смесь заливают в формы или полость изделия. Полимеризация мономера происходит ниже темп-ры

разложения газообразователя (обычно при 40—80 °С). После этого заготовку вспенивают при 100—140 °С.

Если вспенивание сочетают с формированием изделий литьем под давлением или экструзией, смесь эмульсионного полистирола и газообразователя подается в материальный цилиндр, где происходит размягчение полистирола, разложение газообразователя и насыщение газом расплава. Насыщенная газом масса впрыскивается в холодную литьевую форму или выдавливается из головки экструдера.

Существует также способ получения П., в к-ром полимеризация стирола и вспенивание полученного полистирола совмещены в одном непрерывном автоматизированном процессе. В этом случае используется газообразователь (напр., 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил или циклогексильный эфир азодикарбоновой к-ты), к-рый вначале инициирует полимеризацию (или сополимеризацию) стирола, а затем вспенивает полимер.

Насыщение полимерной композицией газом (СО₂, N₂) с последующим сбросом давления не находит широкого применения, т. к. связано с использованием сложного и дорогого оборудования (специальных автоклавов).

Свойства и применение. П., полученный вспениванием парами легкокипящей жидкости, представляет собой тонкоячеистые гранулы, спекшиеся одна с другой. Внутри каждой частицы имеются микропоры, а между частицами — пустоты различных размеров. П., полученный в присутствии газообразователя, имеет преимущественно закрытую структуру ячеек. Все механич. свойства этих П. зависят от кажущейся плотности; с ее повышением увеличиваются прочностные показатели, снижаются водопоглощение, гигроскопичность, воздухо- и паропроницаемость (см. табл.).

Свойства пенополистирола отечественных марок

Показатель	ПС-1	ПС-4	ПСБ-С
Кажущаяся плотность, кг/м ³	70—200	40—65	15—50
Предельная темп-ра применения, °С	60	60	60
Коефф. теплопроводности (20 °С), Вт/(м·К) [ккал/(м·ч·°С)]	0,033—0,052 (0,028—0,045)	0,029—0,044 (0,025—0,038)	0,028—0,041 (0,024—0,035)
Прочность, Мн/м ² (кгс/см ²) при сжатии	0,5—3 (5—30)	0,25—0,6 (2,5—6,0)	0,05—0,35 (0,5—3,5)
при статич. изгибе	1,2—6,5 (12—65)	—	0,15—0,5 (1,5—5,0)
при растяжении	0,7—4,2 (7—42)	0,8—1,2 (8—12)	—
Ударная вязкость, кДж/м ² [кгс·см/см ²]	до 1,9	до 1,0	—
Водопоглощение за 24 ч, кг/м ² , не более	0,3	0,3	0,02—0,06
Диэлектрич. проницаемость при 10 ¹⁰ гц	1,1—1,28	1,08—1,15	1,06—1,12
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 10 ¹⁰ гц	0,0012—0,0024	0,0015—0,0020	0,0012—0,0020

Химстойкость, устойчивость к термоокислительному воздействию, световому облучению определяются свойствами исходного полимера (см. *Стирола полимеры*).

Основной недостаток П. — малая термостабильность и повышенная горючесть (даже у самозатухающих сортов, поскольку при воздействии огня они расплавляются).

Низкая кажущаяся плотность в сочетании с относительно высокими прочностными показателями, малая теплопроводность, а также наличие развитой сырьевой базы и относительно невысокая стоимость определили широкое применение П. в качестве теплоизоляционного и конструкционного материала в строительстве, судостроении и авиастроении.

Значительные количества П. расходуются для упаковки прецизионных и оптич. приборов, товаров народ-

ного потребления (цветов, вин, яиц, битой птицы и замороженных фруктов). Высокие электроизоляционные свойства П. обусловили его применение в приборостроении и радиотехнике. Нек-рые сорта П. используются для структурирования почв. П., изготовляемый прессовыми методами, успешно применяется для изготовления плавучих средств (плавающие буи, бакены), спасательного снаряжения (плотники, пояса, нагрудники), непотопляемых судов, катеров, понтонов. П. применяют также для изготовления специальных сортов бумаги, деталей мебели, при литье по выплавляемым моделям, в качестве материала, имитирующего древесину.

Впервые П. получили во Франции в 1928, а его производством начали в 40-х гг. в Германии и США.

Наиболее известные след. торговые марки П.: П С - 1, П С - 4 и П С Б (СССР), стирофоум и рупфмейт (США), стиропор и стиромул (ФРГ), сорбланит (ФРГ и ГДР), каринекс, стиросел, монтопор, сантофоум (Великобритания), рестичел (Италия), лоркасель (Франция). Крупнейшими производителями П. за рубежом в 1970 были США (120 тыс. т), ФРГ, Япония (75 тыс. т), Италия, Великобритания (~ 25 тыс. т) и Франция.

Лит.: Субе Н. Л., Рохл К. Е., Die Technologie des schäumbaren Polystyrols, Hdb., 1965; Павлов В. А., Пенополиуретол, М., 1973. См. также лит. при статьях *Пеноплат* и *Стирола полимеры*.
Ю. С. Мурашов,
Л. В. Аристовская.

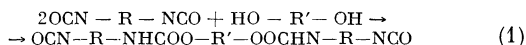
ПЕНОПОЛИУРЕТАНЫ (polyurethane foams, Polyurethanschaumstoffe, mousses de polyuréthane).

Состав. Композиции для производства П. содержат изоцианаты, гидроксилсодержащие олигомеры, воду, катализаторы, эмульгаторы, а в нек-рых случаях наполнители, красители и антипирены.

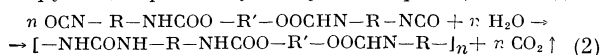
Для получения П. применяют 2,4-толуиленидиозианат, его смесь с 2,6-толуиленидиозианатом в соотношении 80 : 20, 4,4'-диозианатдифенилметан, 4,4',4'-триозианаттрифенилметан и др.

В состав композиций для производства эластичных П. входят простые олигоэферы с мол. м. 750—6000, синтезируемые из окисей алкиленов (этилена, пропилена), тетрагидрофурана и гликолей. Реже используют сложные олигоэферы дикарбоновых к-т (адипиновой, себадиновой, янтарной) и гликолей (напр., диэтиленгликоля). Жесткие П. получают из простых олигоэферов разветвленной структуры на основе окисей алкиленов и триолов (глицерина, триметилпропана и др.) или сложных олигоэфиров на основе дикарбоновых к-т (адипиновой, фталевой и др.) и триолов или их смесей с диэтиленгликолем. Плотность образующихся П. зависит от соотношения изоцианатов и гидроксилсодержащих олигомеров в исходной смеси. При избытке изоцианатов П. содержат больше мочевинных групп, чем при недостатке изоцианатов, когда образуется больше уретановых групп. Поскольку полимочевины обладают более низкой плотностью (1,05—1,23 г/см³), чем полиуретаны (1,28 г/см³), в первом случае получают П. с меньшей плотностью.

При взаимодействии изоцианатов с гидроксилсодержащими олигомерами образуются уретановые звенья:



При избытке изоцианата в реакционной среде на концах растущих макромолекул оказываются изоцианатные группы, к-рые могут вступать в реакцию с водой:



При этом выделяется углекислый газ, вспенивающий композицию, а макромолекулы присоединяются друг к другу через мочевинные группы.

Взаимодействие изоцианатных групп с гидроксилсодержащими олигомерами и водой — конкурирующие реакции. Роль катализатора сводится к регулированию скорости указанных выше реакций. При этом выделение газа и рост полимерных молекул должны происходить с такими скоростями, чтобы газ оставался в полимере и образованная пена была бы достаточно прочной и не опадала. Наиболее часто в качестве катализаторов применяют соединения олова (олеат и октоат, соли дибутилолова и др.), регулирующие реакцию образования уретановых звеньев, и третичные амины (триэтиламин, триэтаноламин, диметилбензиламин и др.), катализирующие реакции образования трехмерной структуры и выделения углекислого газа. На практике используют каталитич. смесь, состоящую из соединения олова и одного или нескольких аминов. Вспенивать полиуретановую композицию можно также легкокипящими жидкостями, обычно фреонами.

Химизм образования эластичных и жестких П. одинаков. Жесткие пены отличаются от эластичных тем, что состоят из полимеров с большим числом поперечных связей. В жестких П. средняя «молекулярная масса» структурной единицы, приходящаяся на один узел разветвления сетки, составляет 400—700, в эластичных П. — 2500—20 000. Поэтому композиции для производства эластичных П. не содержат трифункциональных гидроксилсодержащих олигомеров (или содержат их в небольшом количестве), а также содержат меньше третичных аминов.

Обязательным компонентом композиции является эмульгатор, к-рый способствует высокой степени диспергирования компонентов в массе и выполняет роль стабилизатора пены в момент вспенивания. Для этого используют сульфоспирты, сульфокислоты, кремнийорганич. жидкости и др. Нек-рые стабилизаторы (напр., парафиновые углеводороды, кремнийорганич. жидкости) определяют характер (открытые или закрытые) и размер образующихся пор.

В качестве антипиренов применяют трехокись сурьмы, трихлорэтилфосфат, порошкообразный поливинилхлорид и др. Для окрашивания П. пригодно большинство органич. красителей. Наполняют П. тальком, керамзитом, суспензионным полистиролом, волокнами различной природы.

Производство. П. изготовляют вспениванием композиции газами, выделяющимися в результате реакций между компонентами исходной смеси (см. выше), или с помощью легкокипящих жидкостей. Поскольку при образовании П. по первому методу выделяется значительное количество тепла, внутренние слои крупногабаритных изделий могут обугливаться. Поэтому первый метод применим только для изготовления изделий небольшой толщины.

Во втором методе выделяющееся тепло затрачивается на испарение легкокипящей жидкости, что позволяет предотвратить местные перегревы и обугливание П.

Процесс производства П. может быть одностадийным или двухстадийным. При одностадийном способе диизоцианат, гидроксилсодержащий олигомер, воду или амин и др. компоненты композиции подают в смеситель одновременно. Взаимодействие компонентов происходит сразу же, причем подъем пены начинается приблизительно через 10 сек и заканчивается через 1—2 мин после смешения. Окончательное отверждение пены продолжается от нескольких ч до нескольких сут. При двухстадийном (форполимерном) способе сначала проводят реакцию диизоцианата с олигоэфиром, а полученный форполимер затем превращают в П. при смешении с водой или амином. Изготовление пенополиуретановых изделий осуществляют по непрерывной или периодич. схеме (заливкой в бумажные формы), а также *напылением*. В любом случае предъявляются жесткие требования к соблюдению соотношения исходных

компонентов. В периодической схеме отклонения в подаваемой порции по каждому компоненту должны быть не более 1% (по массе), а в непрерывном смесителе запаздывание или опережение подачи одного из компонентов не должно быть более 1—2 мсек. Заданная темп-ра процесса должна поддерживаться с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

Свойства. П. обладают хорошей атмосферостойкостью, устойчивостью к действию света и окислителей. На свету они темнеют, но другие свойства заметно не ухудшаются. П. физиологически инертны и хорошо совмещаются с бактерицидными добавками. П., полученные на основе простых олигоэфиров, устойчивы

Таблица 1. Свойства жестких пенополиуретанов отечественных марок

Показатель	ПУ-101	ПУ-101Т	ПУУ-3С	ПУУ-304Н
Кажущаяся плотность, кг/м^3	100—200	150—250	50	30—50
Прочность при сжатии, Мн/м^2 (кгс/см ²) не менее	1,0—1,9 (10—19)	2,0—4,2 (20—42)	0,25 (2,5)	0,15—0,5 (1,5—5)
при изгибе	0,8—1,5 (8—15)	1,5—3,5 (15—35)	0,2 (2)	0,2—0,9 (2—9)
Ударная вязкость, кдж/м^2 или $\text{кгс} \times \text{см/см}^2$, не менее	0,4	0,5—0,8	0,6	0,4—0,6
Кoeff. теплопроводности, $\text{вт/(м} \cdot \text{К)}$	0,031—0,035 (0,027—0,030)	0,033—0,047 (0,028—0,040)	0,033—0,038 (0,028—0,033)	0,023—0,035 (0,02—0,03)
[кал/(м · ч · °С)]				
Водопоглощение за 24 ч, %, не более	0,3	0,3	0,3	0,3
Темп-ра применения, °С	от —50 до 150	от —60 до 200	от —60 до 60	от —60 до 100
Диэлектрич. проницаемость при 10^{10} гц	1,1—1,2	1,1—1,3	—	—
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 10^{10} гц	0,0015	0,0016—0,0020	—	—

Таблица 2. Свойства эластичных пенополиуретанов отечественных марок

Показатель	ППУ-Э	ППУ-ЭТ	ППУ-ЭМ-1
Кажущаяся плотность, кг/м^3	25—60	30—40	30—50
Прочность при растяжении, Мн/м^2 (кгс/см ²)	0,12 (1,2)	0,1 (1,0)	0,11—0,13 (1,1—1,3)
Относительное удлинение, %	150	100	150—170
Эластичность по отскоку, %	15	15	20—40
Относительная остаточная деформация при 50%-ном сжатии в течение 72 ч при 20 °С, %	10	15	10
Напряжение сжатия при 40%-ной деформации, Мн/м^2 (кгс/см ²)	0,0025—0,0075 (0,025—0,075)	0,003—0,01 (0,03—0,1)	0,004—0,01 (0,04—0,1)
Темп-ра применения, °С	от —15 до 100	от —20 до 100	от —50 до 100
Потеря массы при горении (метод «огневая труба»), %	—	22	—
Кoeff. звукопоглощения при			
250 гц	0,35	0,36	—
1000 гц	0,80	0,85	—
4000 гц	0,75	0,80	—

даже в кипящей воде. П. на основе сложных олигоэфиров менее стойки к действию воды. Жесткие П. устойчивы в дизельных и смазочных маслах при темп-рах до 100 °С, бензине, керосине, хлорированных углеводородах, спиртах, водных р-рах солей, 30%-ной уксусной к-те. Они разрушаются ацетоном, этилацетатом, крезолом, 30%-ной соляной к-той, 10%-ной серной к-той и 15—20%-ными р-рами едкого натра.

Жесткие П. можно шлифовать, обтачивать, обрабатывать на токарном станке. Эластичные П. можно резать. П. моют мылом или синтетич. моющими средствами, на них не действуют бактерии, их не ест моль. П., применяемый в качестве изолирующего материала, можно эксплуатировать при любых низких темп-рах, при этом верхняя рабочая темп-ра достигает 200 °С. В условиях двухстороннего нагрева изделия из П. можно временно эксплуатировать при 220 °С, а при одностороннем нагреве — при 450—500 °С. Основные свойства П. приведены в табл. 1 и 2.

Применение. Эластичные П. применяют в производстве изделий широкого потребления: мягкой мебели, одежды, подошв для обуви, ковров, губок, щеток и т. п. Кроме того, их используют для упаковки бьющихся изделий, в качестве звуко- и теплоизоляционных материалов.

Жесткие П. применяют как электроизоляционный, теплоизоляционный и упаковочный материал. Они пригодны также для заполнения полых конструкций в авто-, самолето- и судостроении. Заполненная жестким П. радиоаппаратура надежно защищена от вибрации, плесени, коррозии и проникновения влаги.

По объему производства в капиталистич. странах П. почти в 2 раза превосходит др. пенопласты на основе синтетич. полимеров. П. выпускается под следующими торговыми названиями: поролон (эластичный П.— СССР); локфоам, вибрафоам, фоамекс (США); мольтопрен (ФРГ); аллофоам (Канада).

Промышленное производство П. было впервые осуществлено в 1952 в ФРГ.

Лит.: Булатов Г. А., Пенополиуретаны и их применение в летательных аппаратах, М., 1970.

См. также лит. при статье Пенопласты, Полиуретаны. Ю. С. Липатов.

ПЕНОФЕНОПЛАСТЫ (phenolic foams, Phenol-Schaumstoffe, mousses phénoliques) — газонаполненные материалы на основе феноло-альдегидных смол.

Состав. В производстве П. наибольшее применение находят феноло-формальдегидные смолы резольного и новолачного типа, реже — феноло-анилино-формальдегидная смола резольного типа.

Вспенивающим агентом обычно служит 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (порофор N или ЧХЗ—57), легкокипящая жидкость (четырёххлористый углерод, фреоны, n-пентан) или тонкодисперсные порошки алюминия, магния в сочетании с к-тами. Отвердителем новолачных смол является гексаметиленetetрамин. Резольные смолы отверждаются при нагревании или в присутствии кислотных катализаторов. В случае заполнения пенофенопластами конструкций из металла, дерева или бетона рекомендуется использовать в качестве катализатора отверждения продукты взаимодействия арилсульфокислот или сульфоноволоаков с карбонилсодержащими соединениями, аминами, амидами, дианамидами или нитрилами (напр., продукты ВАГ), т. к. они не вызывают коррозии вышеперечисленных материалов.

В композицию для получения пенопластов вводят поверхностно-активные вещества (ОП-7, ОП-10 и др.), антипирены, наполнители (стекловолокно, алюминиевая пудра, высокодисперсный асбест и др.). Снижения хрупкости П. добиваются введением в состав композиции бутадиен-нитрильного каучука, для вулканизации к-рого используют серу.

Способы изготовления. П. можно получать всеми методами, применяемыми в производстве пенопластов. (О принципиальных основах методов получения газонаполненных материалов см. *Пенопласты*). Наиболее распространены вспенивание с помощью газообразователей, легкокипящих жидкостей и газов, выделяющихся при взаимодействии исходных компонентов. Технология получения и переработки П. в значительной степени определяется агрегатным состоянием исходной композиции.

При получении П. из р-ров и эмульсий (т. наз. заливочных пенопластов) компоненты смешивают и заливают в специальные формы или во внутреннюю полость изделия. Вспенивание (указанными выше способами) идет в течение нескольких мин при комнатной темп-ре и атмосферном давлении, что позволяет реализовать непрерывные, полностью автоматизированные процессы формирования.

Технология изготовления П. из порошкообразных феноло-формальдегидных смол предусматривает смешивание всех порошкообразных компонентов (смолы, отвердителя, газообразователя) в шаровой мельнице в течение 2—12 ч. При получении жестких П. смесь поступает непосредственно на вспенивание.

Для создания П. пониженной жесткости композицию эластифицируют каучуком. Полуфабрикат получают в виде пленок, порошка или прутков. Вспенивание осуществляют в ограничительных формах с помощью газообразователей или легкокипящей жидкости, повышая темп-ру сначала до 80—90 °С, а затем до 90—110 °С. Отверждение завершают при 150—200 °С. Полный цикл вспенивания и отверждения П. составляет 6,5—8 ч.

Из пленочного полуфабриката вырабатывают П. с кажущейся плотностью 300—400 кг/м³, из порошкообразного — 400—500 кг/м³, из прутков — 100—350 кг/м³.

Многоступенчатость такого процесса изготовления П., необходимость использования малопроизводительного громоздкого оборудования, большие трудности в механизации и автоматизации процесса вспенивания сильно удорожают производство. Но несмотря на перечисленные недостатки описанный способ находит применение, т. к. с его помощью на обычном оборудовании можно изготавливать П. с различной прочностью, жесткостью и теплопроводностью.

Рассмотренными методами получают П. в виде плит, блоков или изделий сложной конфигурации. Плиты или

Таблица 1. Свойства пенофенопластов из твердых новолачных смол (ФФ), а также сочетаний смолы с бутадиен-нитрильным каучуком (ФК-20, ФК-40), алюминиевой пудрой (ФК-20-А-20) и стекловолокнистым наполнителем (ФС)

Показатель	ФФ	ФК-20	ФК-20-А-20	ФК-40	ФС
Кажущаяся плотность, кг/м ³	190—230	190—230	140—200	200—230	70—100
Прочность, Мн/м ² (кгс/см ²)					
при сжатии	2,0—4,0 (20—40)	1,5—3,0 (15—30)	0,85—2,3 (8,5—23)	0,2—0,4 (2—4)	—
при изгибе	1,5(15)	2,5—3,0 (25—30)	0,9—2,9 (9—29)	0,98—1,05 (9,8—10,5)	0,2—0,4 (2—4)
при растяжении . . .	1,2(12)	2,0(20)	0,8—1,5 (8—15)	0,78(7,8)	—
Ударная вязкость, кДж/м ² (кгс·см/см ²)	0,2	0,8	0,64—0,73	2,16	—
Водопоглощение за 24 ч, кг/м ² , не более	0,1—0,3	0,1—0,3	0,09	0,2	0,3—0,5
Предельная темп-ра применения, °С	150	120—130	200—250	80—100	100
Линейная усадка за 24 ч, %, не более	0,6 (150°С)	0,1 (130°С)	2,0 (200°С)	1,0 (80°С)	0,8 (100°С)
Кoeff. теплопроводности, вт/(м·К) [ккал/(м·ч·°С)]	0,042— 0,061 (0,036— 0,052)	0,041— 0,061 (0,035— 0,052)	0,064— 0,074 (0,055— 0,063)	0,061— 0,074 (0,052— 0,063)	0,053— 0,058 (0,045— 0,050)

блоки можно раскраивать, применяя любые способы резания, и вклеивать в конструкцию (изделие), заполняя зазоры порошкообразным полуфабрикатом, который при нагревании вспенивается и надежно соединяет все заготовки между собой и со стенками конструкции.

Свойства и применение. Большинство П. — жесткие газонаполненные материалы со смешанной структурой ячеек; однако существуют и такие П., в к-рых количество замкнутых или открытых ячеек приближается к 100%. По химстойкости П. не отличаются от монолитных *фенопластов*.

Таблица 2. Свойства пенофенопластов заливочного типа

Показатель	ФРП-1	ФРП-2М	ФЛ-1	ФЛ-3
Кажущаяся плотность, кг/м ³	30—80	100	40—60	60—200
Предельная темп-ра применения, °С . . .	150	200	120	200
Кoeff. теплопроводности при 20°С, вт/(м·К) [ккал/(м·ч·°С)]	0,032— [0,027— 0,037]	0,046 [0,04]	0,041 [0,035]	0,081 [0,07]
Прочность, Мн/м ² (кгс/см ²)				
при сжатии	0,05— 0,032 (0,5—3,2)	0,25 (2,5)	0,08— 0,25 (0,8— 2,5)	0,43— 4,5 (4,3— 4,5)
при статическом изгибе	0,06—0,21 (0,6—2,1)	—	—	—
при растяжении	0,04—0,22 (0,4—2,2)	—	0,05— 0,15 (0,5— 1,5)	0,3— 1,5 (3—15)
Влагопоглощение за 24 ч в среде 98%-ной влажности, %, не более	25	25	30	30

Свойства П. зависят от их структуры и кажущейся плотности и изменяются в зависимости от темп-ры эксплуатации. Основные механич., теплофизич. и др. свойства отечественных марок П., формируемых из твердых композиций, и П. заливочного типа приведены в табл. 1 и 2.

Недостаток П. — сравнительно малая прочность при динамич. нагрузках. Хрупкость П. пытаются преодолеть, модифицируя исходные фенольные смолы полиуретанами, каучуками и латексами, эпоксидными смолами, сополимерами акрилонитрила, поливиниловым спиртом и его производными.

Благодаря способности сохранять форму как в области низких (до —200 °С), так и высоких темп-р (в отсутствие контакта с воздухом до 350 °С для ненаполненных П. и до 500 °С — для П., наполненных алюминиевой пудрой), а также сравнительно невысокой стоимости П. находят самое широкое применение.

П. используют в качестве тепло-звукоизоляционного и конструкционного материала в строительстве. Значительные количества П. расходуются для изоляции теплотрасс, нефте- и газопроводов, гелионагревателей

и промышленных холодильников. Др. обширные области применения П. — судо- и вагоностроение, авиационная пром-сть, произ-во автофургонов, контейнеров, различных емкостей и рефрижераторов. Кроме того, П. применяют для очистки воды от нефтепродуктов, в качестве силового демпфирующего материала, а также для изготовления непотопляемых спасательных средств.

Перспективно использование П. для создания быстровозводимых противопожарных перемычек, для закрепления горных выработок и осыпей в шахтных лавах, в целях снижения утечки подаваемого в штреки вентиляционного воздуха.

Особые сорта П., полученные путем карбонизации обычных марок П., в результате ступенчатой термообработки при 150—300 и 350—500 °С в течение нескольких ч, обладают термостабильностью до 1000 °С и находят применение в космич. технике.

П. впервые получены в Германии в 1926. Наиболее распространенные марки П.: золь, фенекспон (Франция), дин, фенодюр (ФРГ), бакелит (Великобритания), фенолит (Италия), инсулф-оум (США), ФФ, ФК, ФРП-1 (СССР).

Лит. см. при статьях Пенопласты, Фенопласты.
Л. В. Аристовская.

ПЕНОЭПОКСИДЫ (epoxy foams, Epoxyschaumstoffe, mousses époxy) — газонаполненные материалы на основе эпоксидных смол. П. представляют собой жесткие материалы, преимущественно с замкнутой структурой ячеек.

Основой композиций при получении П. служат *эпоксидные смолы*, образующиеся при реакции 2,2'-ди-(*н*-оксифенил)пропана (диана) с эпихлоргидрином. Наиболее широко применяют жидкие смолы, имеющие при 25 °С вязкость в пределах 10—100 н·сек/м² (100—1000 пз). Кроме диановых, для получения П. нек-рое значение приобрели эпоксидированные новолажные смолы, из к-рых получают материалы, отличающиеся повышенной термич. стабильностью.

Технологич. условия вспенивания и отверждения эпоксидных смол, а также свойства П. в значительной мере определяются применяемым отвердителем. Из отвердителей практич. значение приобрели ди- и полиамины. При этом алифатич. полиамины применяют для получения П. при комнатной темп-ре или при умеренном нагревании (до 100 °С). Время гелеобразования при применении нек-рых алифатич. полиаминов измеряется долями мин, и поэтому такие смеси можно наносить на защищаемые поверхности напылением. При использовании др. рецептур с алифатич. полиаминами П. получают путем заливки смесей в формы или конструкции. Вспенивание осуществляется обычно в результате испарения жидкости, входящей в состав смеси и кипящей при сравнительно низких темп-рах, напр. фреона.

Ароматич. полиамины [м-фенилендиамин, 4,4'-диаминодифенилметан, эт-

кетич. смеси этих аминов, ди-(4-аминофенил)сульфон и др.] применяют для получения П., характеризующихся повышенной теплоустойкостью. При этом вспенивание осуществляют с помощью газообразователей — карбаматов полиаминов, азосоединений, гидразидов, боргидридов и др. соединений с темп-рой разложения ниже 150 °С. Отверждение и параллельно протекающее вспенивание осуществляют обычно при 100—150 °С в течение 3—5 ч. При использовании нек-рых кислотных катализаторов (салициловой, муравьиной к-т и др.) темп-ру отверждения можно снизить примерно до 60 °С при длительности процесса 2—3 ч. Катализаторы особенно необходимы при вспенивании смесей фреонами, кипящими ниже 0 °С, например фреоном-12 (с температурой кипения — 29 °С).

Для ускорения отверждения в рецептуры П. с отвердителями аминного типа вводят также диизоцианаты, напр. толуилендиизоцианат. Амин при этом берется примерно в стехиометрич. количестве в расчете на реакцию с диизоцианатом и эпоксидной смолой. Отверждение обеспечивается благодаря быстро проходящей реакции диизоцианата с полиамином с образованием соответствующих полимочевин. В результате образуется устойчивая пена.

Вспенивание можно осуществлять с помощью газов, выделяющихся при взаимодействии компонентов композиции. К числу таких компонентов относятся смеси триалкилбороксидов с первичными полиаминами. Композиция в этом случае состоит из диановой эпоксидной смолы, первичного полиамина (4,4'-диаминодифенилсульфона) и триалкилбороксидина (триметоксидбороксидина), причем на 1 моль бороксидина берут ок. 3 моль диамина. В результате реакции триметоксидбороксидина с амином выделяется метанол (3 моль) и образуется сложный полиамин, отверждающий эпоксидную смолу. Реакции сильно экзотермичны, и испаряющийся метанол обеспечивает вспенивание смеси. Для улучшения вспенивания в композицию включают фреоны. Самыми ценными качествами эпоксид-бороксидных пенопластов являются исключительно высокая темп-ра размягчения (до 300 °С) и высокая термостабильность (до 200 °С в течение 48 ч).

Свойства и области применения основных типов пенопластов на основе диановой эпоксидной смолы

Показатель	Отвердитель и вспенивающий агент				
	Алифатич. полиамины; фреоны	Ароматич. полиамины; газообразователи	Эвтектич. смеси ароматич. полиаминов с катализаторами отверждения; фреоны	Полиамины с триметоксидбороксидом; фреоны	Комплексы ВР ₃ со спиртами, эфирами и аминами; фреоны
Кажущаяся плотность, кг/м ³	60—200	80—300	60—300	30—300	20—50
Прочность, Мн/м ² (кгс/см ²) при сжатии	0,25—3 (2,5—30,0)	0,4—5 (4,0—50,0)	0,3—6 (3,0—60,0)	0,05—4 (0,5—40,0)	0,03—0,15 (0,3—1,5)
при статич. изгибе . . .	0,55—3,5 (5,5—35,0)	1,2—6 (12,0—60,0)	0,7—7 (7,0—70,0)	—	0,07—0,2 (0,7—2,0)
Ударная вязкость, кдж/м ² (кгс·см/см ²)	0,4—1,2	0,5—1,5	0,4—1,5	—	—
Предельная темп-ра применения, °С	90—100	100—200	110—140	200—300	100
Коефф. теплопроводности σ_t (м·К) [ккал/м·ч·°С] . .	0,029—0,047 [0,025—0,040]	0,031—0,058 [0,027—0,050]	0,029—0,047 [0,025—0,040]	0,029—0,058 [0,025—0,050]	0,023—0,035 [0,020—0,030]
Электрич. прочность, кВ/мм при 50 гц	3,0—3,5	3,0—5,0	3,0—5,0	—	—
при постоянном токе . .	4,0—4,5	4,0—5,5	4,0—5,5	—	—
Диэлектрич. проницаемость при 10 ⁶ гц	1,07—1,35	1,10—1,50	1,10—1,50	—	1,05—1,10
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 10 ⁶ гц	0,002—0,006	0,002—0,007	0,002—0,007	—	0,001—0,002

Для получения сверхлегких П. (20—30 кг/м³) в качестве отвердителей применяют комплексы BF₃ со спиртами, эфирами или аминами. При этом вспенивающими агентами служат фреоны, чаще всего фреон-11. Вспенивание в присутствии поверхностно-активных веществ происходит при комнатной тем-ре, причем отверждение длится в течение нескольких минут. Получаемые П. имеют малую хрупкость, упруги, устойчивы к действию света, имеют белый цвет и в отличие, напр., от пенополиуретанов со временем не желтеют.

Свойства П. (таблица) и, следовательно, области их применения изменяются в широком диапазоне в зависимости от рецептур и кажущейся плотности. По комплексу свойств П. сравнимы с жесткими *пенополиуретанами*. Они имеют высокую механич. прочность в расчете на единицу массы. Их получают с любой заданной кажущейся плотностью в пределах от 20 до 400 кг/м³.

П. малой кажущейся плотности (менее 100 кг/м³), получаемые при вспенивании фреонами, по эффективности тепловой изоляции превосходят пенополиуретаны благодаря чрезвычайно низкой проницаемости паров фреонов через отвержденные пленки эпоксидных смол. П. с отвердителями аминного типа отличаются высокой стойкостью к действию растворителей и нефтепродуктов, в том числе при повышенных тем-рах, и поэтому находят применение для изготовления поплавков и др. приспособлений, работающих в среде топлива.

Благодаря хорошим диэлектрич. свойствам П. широко применяют в радиотехнич. пром-сти для изоляции различных изделий.

Объем произ-ва П. пока невелик из-за их высокой стоимости, к-рая обусловлена высокой ценой эпоксидных смол или же несовершенством технологии получения.

Лит.: Валгин В. Д., Лебедев В. С., Васильева Э. А., Пласт. массы, № 2, 34—36 (1967); № 3, 23—25 (1967); № 4, 26—28 (1967); Николаев А. Ф. [и др.], Пласт. массы, № 10, 7 (1971); Турецкий Л. В. [и др.], Пласт. массы, № 4, 23 (1972).

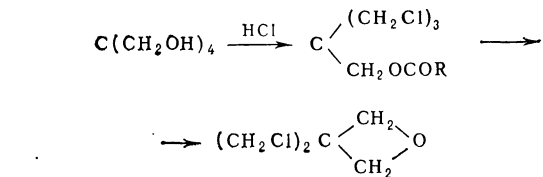
См. также лит. при статье *Пенопласты*. В. Д. Валгин.

ПЕНТАПЛАСТ (pentaplast) — принятое в СССР торговое название поли-[3,3-бис-(хлорметил)оксетана].

3,3-бис-(Хлорметил)оксетан, 3,3-дихлорметилноксидоклобутан, (X) — бесцветная жидкость; т. пл. 18,9 °С, т. кип. 203 °С, n_D^{20} 1,4857 — 1,4860, плотность 1,2996—1,3000 г/см³. X. сравнительно легко окисляется на воздухе,

поэтому в него вводят антиоксиданты (обычно ароматич. амины), к-рые могут окрашивать мономер. Взаимодействие X. с HCl, спиртами, фенолами и аминами сопровождается раскрытием оксетанового цикла.

В пром-сти X. получают из пентаэритрита в две стадии:



Гидрохлорирование проводят в среде органич. к-ты (обычно уксусной или масляной) при 80—140 °С в течение 6—8 ч. Образующийся трихлоргидрин обрабатывают 20%-ным водным р-ром NaOH при 90—95 °С и получают X.

Пентапласт $[-\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{CH}_2-]_n$ (П.) — термопластичный линейный полимер.

П. — рогоподобный бесцветный не имеющий запаха продукт; степень кристалличности ~ 30%, мол. масса

в зависимости от технологии получения составляет 70—200 тыс. Соотношение между мол. массой *M* и характеристич. вязкостью $[\eta]$ в р-ре циклогексанона при 40 °С выражается ур-нием: $[\eta] = 3,81 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,837}$. В пром-сти мол. массу П. характеризуют приведенной вязкостью 0,5%-ного р-ра П. в циклогексаноне. Эта величина колеблется в пределах 1,2—2,0. По прочностным показателям П. близок полипропилену. Ниже приведены нек-рые свойства П.:

Плотность при 20 °С, г/см ³	
аморфной фазы	1,390—1,41
кристаллич. фазы	1,47
Темп-ра, °С	
плавления кристаллич. фазы	ок. 185
стеклования	5
хрупкости	20
Теплостойкость, °С	
по Вика	160—168
по Мартенсу	45
под нагрузкой 1,85 МПа/м ² (18,5 кгс/см ²)	99
Коефф. теплопроводности, $\text{вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	0,13
кал/(\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{°С})	$3,13 \cdot 10^{-4}$
Темп-рный коефф. линейного расширения, °С ⁻¹	$(5-8) \cdot 10^{-5}$
Прочность, МПа/м ² (кгс/см ²)	
при растяжении при 20 °С	40—55
(400—550)	
при 100 °С	ок. 25 (ок. 250)
при статич. изгибе при 20 °С	65—80
(650—800)	
Ударная вязкость, кДж/м ² , или	
кгс-см/см ²	80
Модуль упругости при изгибе,	
МПа/м ² (кгс/см ²)	900—1200
(9000—12000)	
Относительное удлинение, %	10—15
Диэлектрич. проницаемость	
при 1 кГц	3,3—3,1
при 1 МГц	3,0—3,1
Тангенс угла диэлектрич. потерь	
при 60 Гц	0,011
при 1 МГц	0,009—0,012
Уд. объемное электрич. сопротивление,	
Ом·м [Ом·см]	$(1-3) \cdot 10^2$
[$(1-3) \cdot 10^{16}$]	
Уд. поверхностное электрич. сопротивление,	
Ом [Ом]	$(0,8-6,5) \cdot 10^4$
[$(0,8-6,5) \cdot 10^{16}$]	
Электрич. прочность, МВ/м, или кВ/мм	21—27

П. устойчив к действию большинства растворителей; он растворяется лишь в циклогексаноне и хлорбензоле, а также в кипящем диоксане и диметилформамиде при тем-ре выше 110 °С, но при снижении тем-ры ниже 60 °С полностью выпадает из р-ра. Р-ры выше 5%-ной концентрации желатинизируются.

По химстойкости П. превосходит поливинилхлорид и несколько уступает фторопластам. Напр., он стоек к действию конц. минеральных к-т при нагревании до 100 °С, однако разрушается под действием сильных окисляющих агентов, напр. азотной к-ты, олеума. Для предотвращения деструкции П. при нагревании (особенно в условиях переработки в изделия) его стабилизируют ароматич. аминами, напр. N,N'-ди-β-нафтил-л-фенилендиамином, фенолами, напр. бис-(5-метил-3-трет-бутил-2-оксифенилметаном) и эпоксидными соединениями. Для повышения химстойкости П. часто наполняют инертными мелкодисперсными наполнителями, напр. окисью хрома.

В пром-сти П. получают катионной или анионной полимеризацией X. под действием соответственно к-т Льюиса или металлоорганич. соединений. Процесс проводят в суспензии в органич. растворителях.

П. хорошо перерабатывается литьем под давлением, экструзией с раздувом, вакуум- и пневмоформованием; хорошо сваривается в токе горячего воздуха (контактным методом или с использованием прутка из П.) и склеивается полярными клеями, напр. эпоксидными. Так как П. может деструктироваться при тем-рах переработки, его следует перерабатывать на оборудовании, на к-ром обеспечивается кратковременный нагрев до необходимой тем-ры и отсутствуют «застойные»

зоны. Вязкость расплава П. резко изменяется с температурой, поэтому переработку осуществляют в узких температурных пределах. В зависимости от мол. массы П., конфигурации и величины изделия, типа машины и др. литье под давлением проводят при 190—240 °С (температура формы 85—100 °С); экструзию — при 180—235 °С. Из-за сравнительно низкой вязкости расплава давление при переработке должно быть 80—100 Мн/м² (800—1000 кгс/см²).

П. с приведенной вязкостью до 1,6 применяют гл. обр. для нанесения антикоррозионных покрытий на химич. аппаратуру и трубы; П. с вязкостью более 1,6 — для изготовления различных машиностроительных деталей повышенной точности (в основном литьем под давлением; при этом усадка составляет 0,3—0,5%).

Футеровку крупногабаритных аппаратов осуществляют наклеиванием тонкого листа П. при помощи клея с последующей сваркой швов. Покрытия толщиной до 0,5 мм получают путем вихревого или газопламенного напыления порошкообразного П.; покрытия меньшей толщины — распылением или нанесением кистью суспензий П. в органич. растворителях с последующим спеканием при 200—220 °С (см. также *Антикоррозионные полимерные покрытия*). Нек-рое применение П. находят и в качестве кабельной химстойкой изоляции.

В США П. выпускают под названием пентон.

Первые поли-3,3-бис-(хлорметил)оксетан) получил Фардинг в 1954.

Лит.: Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, М.—Л., 1966; Справочник по химии полимеров, Киев, 1971; Зарубежные промышленные полимерные материалы и их компоненты. Толковый словарь-справочник, М., 1963; Справочник по пластическим массам, под ред. М. П. Гарбара [и др.], т. 2, М., 1969. Г. А. Балаев.

ПЕНТАФАЛЕВЫЕ ЛАКИ И ЭМАЛИ — см.

Алкидные лаки и эмали.

ПЕНТАФАЛЕВЫЕ СМОЛЫ — см. Алкидные смолы.

ПЕНТОЗАНЫ (pentosanes, Pentosane, pentosanes) — полисахариды, построенные из остатков пентоз. В природе распространены П. двух типов — арабаны, построенные из остатков L-арабинозы, и ксиланы, построенные из остатков D-ксилозы. Нек-рые ксиланы, кроме ксилозы, содержат незначительные количества L-арабинозы, D-глюкозы, D-глюкуроновой к-ты и ее 4-O-метильного производного; ксиланы с высоким содержанием арабинозы наз. арабоксиланами. Арабаны в растениях сопутствуют пектиновым веществам; ксиланы входя в состав гемицеллюлоз, чрезвычайно широко распространены в наземных растениях, встречаются и в водорослях.

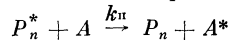
В арабанах (мол. масса 5000—6000) остатки арабинозы в фуранозной форме связаны преимущественно α-1,3- и α-1,5-связями. Ксиланы объединяют группу полисахаридов, значительно различающихся по строению; мол. масса порядка 10 000—30 000. Молекулы нек-рых ксиланов представляют собой линейные или слабо разветвленные цепи, состоящие из остатков ксилозы в пиранозной форме, соединенных β-1,4-связями; остатки др. моносахаридов образуют в ксиланах обычно боковые цепи.

П. — бесцветные аморфные вещества. Арабаны хорошо растворимы в воде, ксиланы в воде не растворяются. Восстанавливающими свойствами П. не обладают. Они оптически активны, вращают плоскость поляризованного света влево: [α]_D арабанов от —60 до —180°, [α]_D ксиланов от —90 до —110°. Получают П. из растительного сырья (соломы, кукурузных початков, подсолнечной шелухи). Пентозаносодержащее сырье используется для получения фурфурола и производных фурана.

Лит.: Никитин Н. И., Химия древесины и целлюлозы, М.—Л., 1962; Роговин З. А., Шорыгина А. Н., Химия целлюлозы и ее спутников, М.—Л., 1953; Химия древесины, 8. Химия гемицеллюлоз, Рига, 1971; Cellulose and cellulose derivatives, ed. E. Ott [a. o.], pt. 1—2, 2 ed., N. Y.—L., 1954; Methods in carbohydrate chemistry, ed. R. L. Whistler, v. 5 — General polysaccharides, N. Y.—L., 1963. См. также лит. к ст. *Полисахариды*, Л. И. Лившиц.

ПЕНТОН — см. Пентапласт.

ПЕРЕДАЧА ЦЕПИ при полимеризации (chain transfer, Kettenübertragung, transfert de chaîne) — элементарный акт процесса полимеризации, приводящий к переносу активного центра от растущей полимерной молекулы на другую частицу (т. наз. передатчик цепи). Схематически П. ц. изображают след. образом:



где P_n^* , P_n — соответственно активные (растущие) и неактивные полимерные молекулы, имеющие степень полимеризации n , A — молекула передатчика, A^* — новая активная частица, k_{II} — константа скорости П. ц. В роли передатчика цепи могут выступать молекулы мономера, полимера, растворителя или инициатора, компоненты каталитич. комплекса (в частности, противоион), а также молекулы специально введенных низкомолекулярных добавок или примесей.

Реакции П. ц. часто характеризуют относительной константой передачи цепи, представляющей собой отношение k_{II}/k_p , где k_p — константа скорости роста цепи.

Обычно под П. ц. понимают только такой процесс, в результате к-рого получается частица A^* с той же или большей активностью, чем исходный растущий активный центр P_n^* . Поэтому П. ц. приводит к продолжению кинетич. цепи и прекращению (ограничению) роста материальной цепи (макромолекулы). Если же активность частицы A^* значительно меньше, чем

P_n^* , т. е. константа скорости реакции $A^* + M \xrightarrow{k_1} P_1^*$ значительно меньше константы скорости роста цепи

$P_n^* + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}^*$ (M — молекула мономера), мы имеем дело с т. наз. вырожденной передачей цепи, или ингибированием (см. *Ингибирование полимеризации*).

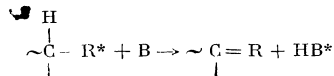
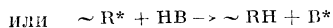
П. ц. практически не влияет на скорость полимеризации, т. к. при $k_1 \geq k_p$ большая часть активных центров находится в виде растущих полимерных молекул

$\left(\sum_{n=1}^{\infty} P_n^* \gg A^* \right)$, и скорость определяется их реакционной способностью. При $k_1 \ll k_p$ (ингибирование) значительная часть активных центров находится в виде малоактивных частиц A^* , скорость полимеризации снижается и зависит от количества передатчика (ингибитора), константы передачи (ингибирования) и k_1 .

С другой стороны, П. ц. на низкомолекулярные вещества увеличивает число полимерных молекул, уменьшает среднюю мол. массу, влияет на молекулярно-массовое распределение продукта и характер концевых групп. П. ц. на полимер приводит к образованию разветвленных продуктов, макроциклов, статистических, блок- или привитых сополимеров (см. ниже).

П. ц. сопровождается в той или иной степени большим числом полимеризационных процессов. Лишь в нек-рых случаях *анионной полимеризации* виниловых мономеров и *катионной полимеризации* гетероциклов удается полностью исключить акты передачи и гибели цепи и получить т. наз. *живущие полимеры*.

Химизм П. ц. во многих случаях сходен как в радикальной, так и в ионной и координационно-ионной полимеризации. Большинство реакций П. ц. представляет собой перенос водорода (при радикальной полимеризации), протона или гидридного иона (при ионной полимеризации) от передатчика к активному центру полимеризации или от активного центра к передатчику:



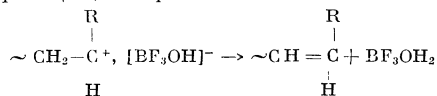
где R^* — активная концевая группа в полимере, HV или V — передатчик цепи; V^* или HV^* — новая активная частица. Имеется предположение о передаче целой группы (CH_3) при радикальной полимеризации. Однако эти случаи весьма редки и доказательств этого предположения недостаточно убедительны. При ионной полимеризации возможна П. ц. с переносом целой группы (реакции замещения группы у гетероатомов).

Скорость П. ц. и место отщепления водорода (в виде атома, протона или гидридного иона) определяются подвижностью последнего или энергией связи водорода с углеродом или др. атомом молекулы передатчика. Напр., при радикальной полимеризации наибольшая активность наблюдается для соединений, имеющих третичный атом водорода, меньше — у соединений с вторичным и еще меньше — с первичным атомом водорода. В частности, для производных бензола активность изменяется в ряду: бензол < толуол < этилбензол < изопропилбензол. В спиртах, кетонах, к-тах и сложных эфирах преимущественно отщепляется водород в α -положении. Весьма эффективные передатчики цепи — меркаптаны.

Скорость П. ц. увеличивается с ростом реакционной способности растущего конца цепи или энергии образующейся связи $R-H$. Так, эффективность П. ц. на углеводороды при радикальной полимеризации растет при переходе стирол \rightarrow метилметакрилат \rightarrow акрилонитрил \rightarrow винилацетат \rightarrow этилен. В случае ионной полимеризации относительная эффективность П. ц. в значительной степени зависит также от природы растворителя и каталитич. системы.

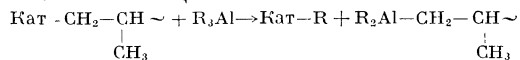
Известна П. ц. с отрывом атома галогена. Наиболее распространенный случай такой реакции — радикальная полимеризация виниловых мономеров в присутствии CCl_4 . В нек-рых условиях при этом образуются олигомеры, содержащие на одном конце молекулы атом хлора, на другом — группировку CCl_3 . Эта реакция наз. *теломеризацией*. Галогеналкилы и др. галогенсодержащие соединения м. б. передатчиками цепи как в радикальной, так и в катионной полимеризации, где они часто применяются в качестве растворителей.

В ионной полимеризации широко распространена П. ц. на противоион, осуществляемая с переносом протона при катионной или гидрид-иона при анионной полимеризации, напр.:



При этом обычно восстанавливается первичная инициирующая частица, быстро присоединяющая молекулу мономера и продолжающая расти дальше.

В нек-рых случаях реакции П. ц. специфичны для полимеризационных систем определенного типа. Напр., при полимеризации на катализаторах Циглера — Натта агентами П. ц. являются металлалкилы:

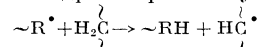


Особое место занимает П. ц. на мономер и полимер. П. ц. на мономер определяет максимальное значение мол. массы полимера, к-рое м. б. достигнуто при данных темп-ре и давлении. В частности, П. ц. на мономер не позволяет получить при радикальной полимеризации (при 60 °C) стирола полимеры со степенью полимеризации выше $1,5 \cdot 10^4$, метилметакрилата — 10^5 , винилхлорида — $5 \cdot 10^4$, винилацетата — $5 \cdot 10^3$, аллилацетата — 14. Энергия активации П. ц. обычно выше, чем энергия активации роста цепи. Поэтому увеличение темп-ры полимеризации приводит к снижению мол. массы полимера вследствие П. ц.

Роль реакций П. ц. на полимер в процессе получения полимера увеличивается по ходу реакции, т. е.

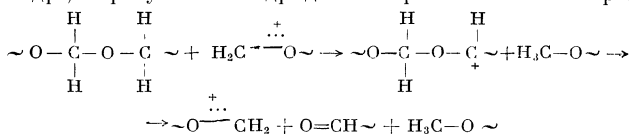
по мере увеличения концентрации полимера. Такие процессы можно разделить на два типа.

1. Перенос водорода (при радикальной полимеризации), протона или гидридного иона (при ионной) происходит на конец растущей полимерной молекулы от внутреннего звена др. макромолекулы, напр.:

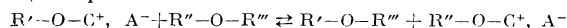


Дальнейшее присоединение молекул мономера к радикалу $\sim \overset{\cdot}{C} \sim$ дает разветвленную макромолекулу. Эта реакция не меняет числа макромолекул, однако приводит к увеличению доли более длинных макромолекул в полимере, т. е., не изменяя среднечисленной мол. массы, расширяет *молекулярно-массовое распределение*. Если концентрация полимера достаточно велика, то возможно взаимодействие двух радикалов $\sim \overset{\cdot}{C}H \sim$ с образованием поперечных сшивок. Относительная скорость П. ц. на полимер в этом случае определяется подвижностью атома водорода в полимерной цепи. Напр., относительная константа П. ц. на полимер при радикальной полимеризации винилацетата равна $1,02 \cdot 10^{-3}$, метилметакрилата — $0,04 \cdot 10^{-3}$ и стирола — $0,20 \cdot 10^{-3}$ (при 50 °C).

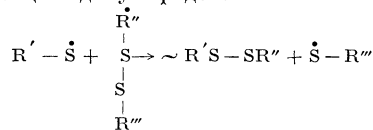
В нек-рых случаях радикал $\sim \overset{\cdot}{C}H \sim$, не успевая присоединить молекулу мономера, распадается. Такая реакция не может привести к образованию разветвленного полимера, а ведет лишь к увеличению числа макромолекул и, следовательно, уменьшению мол. массы полимера. Существование такой реакции было доказано для полиизобутилена и для полиизопрена. Аналогичная реакция, по-видимому, происходит при катионной полимеризации циклич. ацеталей (триоксан, диоксолан и др.) в результате гидридного переноса от полимера:



2. При образовании гетероцепных полимеров протекает обменная реакция активной концевой группы растущей макромолекулы с гетероатомом основной цепи. В результате происходит разрыв атакуемой цепи, и один из осколков присоединяется к атакующей молекуле, напр.:



Эта реакция наз. *передачей цепи с разрывом*. Аналогичная реакция идет при радикальной полимеризации дисульфидов:

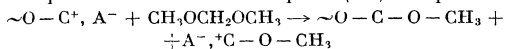


Следствием такой реакции м. б. образование блоксополимеров, если атакующая и атакуемая макромолекулы состоят из различных мономерных звеньев, или циклич. олигомеров и высокомолекулярных макроциклов, если активная концевая группа атакует внутреннее звено той же макромолекулы. Циклич. олигомеры образуются, в частности, при катионной полимеризации формальдегида и триоксана, макроциклы — при катионной полимеризации диоксолана.

П. ц. с разрывом (за исключением тех случаев, когда образуются макроциклы) не приводит к изменению среднечисленной степени полимеризации, но изменяет молекулярно-массовое распределение полимера. Такие реакции обратимы и стремятся привести линейные и циклич. макромолекулы к равновесному молекулярно-массовому распределению. Кроме того, эти реакции

приводят к перераспределению концевых групп в полимере и различных мономерных звеньев вдоль цепи в сополимере, причем и в этом случае в конце концов распределение становится равновесным, т. е. термодинамически наиболее выгодным. П. ц. с разрывом на боковые группы макромолекулы может привести к разветвленным макромолекулам и привитым сополимерам.

По механизму, аналогичному П. ц. с разрывом, идет П. ц. на низкомолекулярные кислородсодержащие вещества при катионной полимеризации, напр.:



Наиболее интенсивно П. ц. с разрывом протекает в системах, содержащих ацетали и полиацетали. При полимеризации триоксана относительная константа передачи цепи на олигомеры диметоксиметилэтиленгликоля равна 1, что свидетельствует о равноценности ацетальных связей в мономере и олигомере. При радикальной полимеризации аналогичным образом происходит передача на дисульфиды и перекиси, к-рые одновременно м. б. и инициаторами полимеризации.

Идентификация реакций П. ц. основана на структурно-химич. методах (анализ концевых групп, разветвленности, структуры сополимера и т. д.) и кинетич. методах (исследование средних мол. масс и молекулярно-массового распределения). Примером использования первой группы методов является измерение количества галогена в полимере при П. ц. на галогенсодержащие соединения или анализ двойных связей в полимере при отщеплении водорода с конца цепи. При этом используют обычные химические или физико-химические методы анализа (ИК-спектроскопия, ЯМР и др.).

Разветвленность полимера обнаруживается при сопоставлении характеристик вязкости и среднечисленной или среднемассовой мол. массы, измеренных др. методами, или при измерении размеров полимерного клубка в разб. р-ре полимера. Разветвленные полимеры имеют значительно меньшие вязкости и размеры клубка в р-ре, чем линейные полимеры той же мол. массы. П. ц. на полимер можно идентифицировать и по образующемуся привитому сополимеру, если полимеризация мономера проводится в присутствии полимера, построенного из других мономерных звеньев.

Один из наиболее распространенных способов исследования П. ц. — изучение закономерностей изменения мол. массы в зависимости от концентраций реагентов. Кинетич. обработка различна для квазистационарной полимеризации (время роста одной цепи значительно меньше времени реакции) и нестационарного процесса.

При квазистационарном процессе среднечисленная степень полимеризации (P_n) полимера, образующегося в нек-рый момент времени, равна отношению скорости роста цепи к сумме скоростей всех реакций ограничения роста цепи (передача и гибель):

$$P_n = \frac{v_p}{v_o + v_n}$$

где v_p , v_o , v_n — соответственно скорости процессов роста, гибели и передачи цепи.

При радикальной полимеризации и бимолекулярном обрыве справедливо выражение для средней степени полимеризации:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{k_{ov}}{k_p^2 M^2} + \frac{k_s}{k_p} \frac{S}{M} + \frac{k_M}{k_p} + \frac{k_i k_o v^2}{k_p^3 k_i M^3} + \frac{k_x}{k_p} \frac{X}{M}$$

где M , S , X — соответственно концентрации мономера, растворителя и передатчика цепи, k_{ov} , k_p , k_o , k_s , k_M , k_i , k_x — соответственно константы скорости иницирования, роста, гибели и передачи цепи на растворитель, мономер, инициатор и передатчик цепи, v — общая скорость полимеризации. П. ц. на инициатор

обнаруживается по параболич. зависимости $1/P_n$ от v . Относительные константы передачи на растворитель (k_o/k_p) или передатчик (k_x/k_p) определяются из наклона прямых зависимостей $1/P_n$ от S/M или X/M . Относительную константу скорости передачи на мономер можно найти из графика зависимости $1/P_n$ от v/M^2 . Последняя величина варьируется измерением концентрации мономера или инициатора. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен k_M/k_p в отсутствие др. актов передачи.

При ионной квазистационарной полимеризации реакция гибели цепи мономолекулярна, и выражение для средней степени полимеризации имеет вид:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{k_o}{k_p M} + \frac{k_s}{k_p} \frac{S}{M} + \frac{k_M}{k_p} + \frac{k_i}{k_p} \frac{I}{M} + \frac{k_x}{k_p} \frac{X}{M}$$

где $k_{пр}$ — константа скорости П. ц. на противоион, I — концентрация инициатора.

Константы П. ц. находятся при помощи этого ур-ния из зависимости мол. массы от концентрации мономера, растворителя, катализатора или передатчика. Вообще говоря, при полимеризации до глубоких стадий мол. масса полимера, образующегося в каждый момент времени, меняется и для вычисления средней мол. массы всего полимера, полученного за большой промежуток времени, необходимо интегрировать соответствующие ур-ния. Получающиеся выражения сложны, поэтому предпочитают измерять мол. массы на начальных стадиях реакции, пока можно пренебречь изменением концентраций реагентов.

При нестационарной полимеризации для среднечисленной степени полимеризации следует пользоваться интегральным выражением:

$$P_n = \frac{\int_0^t v_p dt}{\int_0^t (v_n + v_o) dt}$$

Это ур-ние анализируется с учетом конкретных механизмов полимеризации и позволяет в нек-рых случаях определять константы П. ц.

Реакции П. ц. широко применяются в промышленных процессах радикальной и ионной полимеризации для регулирования средней мол. массы полимера, для введения в макромолекулы реакционноспособных концевых групп, получения привитых сополимеров (см. *Регуляторы молекулярной массы, Теломеризация*).

Лит.: Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л., Физика и химия макромолекул, М., 1963; Багдасарьян Х. С., Теория радикальной полимеризации, 2 изд., М., 1966; Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, пер. с англ., М., 1961; Плес П., [ред.], Катионная полимеризация, пер. с англ., М., 1966; Енкология Н. С., Иржак В. И., Розенберг Б. А., Усп. хим., 35, 714 (1966); Шварц М., Анионная полимеризация, пер. с англ., М., 1971. А. А. Вершин.

ПЕРЕРАБОТКА ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС (plastics processing, Verarbeitung von Kunststoffen, traitement des plastiques) — комплекс процессов, обеспечивающий получение изделий или полуфабрикатов из пластмасс с заданными свойствами на специальном оборудовании. Переработке пластмасс предшествует проектирование рациональной конструкции изделия и формирующего инструмента (формы, головки и др.), выбор оптимального метода переработки и условий его осуществления, разработка рецептуры материала, наиболее пригодной для данного метода и последующих условий эксплуатации. Собственно П. п. м. включает приготовление материала и подготовку его к формированию (*гранулирование, таблетирование*), формирование изделий и их последующую обработку с целью улучшения свойств полимера (термич. обработка, радиационное сшивание и др.).

Переработка пластмасс возникла в середине XIX в. одновременно с появлением первых искусственных

материалов, прежде всего нитроцеллюлозы. Первыми методами формования изделий из пластмасс были прессование и выдавливание (плунжерная экструзия), применявшиеся ранее для получения изделий из нек-рых видов материалов, обладающих высокой пластичностью (глина, мягкие металлы). Вплоть до начала XX в. методы переработки полимеров в изделия копировали известные способы переработки традиционных материалов (литье, прессование, штамповка), и лишь к середине XX в. появились новые приемы формования пластмасс, использующие специфич. особенности свойств полимеров, — вакуумформование, каландрование и др. Сейчас число разнообразных методов и приемов П. п. м. исчисляется многими десятками.

Классификация методов переработки. При выборе методов П. п. м. можно использовать след. их классификацию, основанную на физич. состоянии материала в момент формования:

1. Формование из полимеров, находящихся в вязкотекучем состоянии, — литье под давлением, экструзия, прессование, спекание и др.

2. Формование из полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, обычно с использованием листов или пленочных заготовок (вакуумформование, пневмоформование, горячая штамповка и др.).

3. Формование из полимеров, находящихся в твердом (кристаллическом или стеклообразном) состоянии, основанное на способности таких полимеров проявлять высокоэластичность вынужденную (штамповка при комнатной темп-ре, прокатка и др.).

4. Формование с использованием р-ров и дисперсий полимеров (получение пленок методом полива — см. Пленки полимерные, формование изделий окунанием формы, ротационное формование пластизолей и др.).

Изделия и полуфабрикаты из пластмасс можно подвергать также механической обработке, сварке (изделия из термопластов), склеиванию. Специфич. методы переработки существуют для реактопластов — намотка, контактное формование и др. (см. Стеклопластики). К этой группе примыкают также методы формования изделий непосредственно из мономеров или полимеромономерных композиций (полимеризация в форме — см., напр., Капролактама полимер, пропитка в форме под давлением и др.). В ряде случаев в едином потоке сочетается несколько методов формования.

Особую группу составляют методы формования изделий из вспененных материалов, при изготовлении к-рых находят применение как упомянутые выше методы (литье, экструзия, прессование и др.), так и нек-рые специальные приемы (см. Пенопласты).

Характеристика основных методов переработки. Многие изделия из термопластов и реактопластов м. б. изготовлены несколькими различными методами. Выбор метода переработки для каждого конкретного изделия определяется большим числом факторов, важнейшими из к-рых являются конструктивные особенности изделия, особенности свойств и технологич. возможности выбранного полимера, условия эксплуатации изделия и вытекающие из них требования к нему (чистота и качество поверхности, точность размеров, наличие арматуры, резьб, знаков и др.), предполагаемая тиражность изделия, а также экономич. факторы — стоимость оборудования и оснастки, их производительность и срок эксплуатации, затраты труда и его квалификация и др. В ряде случаев определяющим фактором может оказаться тиражность — для выпуска небольших партий изделий можно использовать малопроизводительные методы формования и применять при этом более дешевую оснастку, тогда как крупносерийное производство оправдывает значительные расходы на изготовление оснастки, связанные с использованием наиболее производительных методов переработки.

Литьем под давлением можно с высокой производительностью получать из термопластов изделия массой от долей г до десятков кг, из реактопластов — от нескольких г до нескольких кг. Применение многогнездных форм, предварительный подогрев сырья и прочие усовершенствования позволяют достигнуть высокой эффективности использования оборудования. Степень автоматизации процесса достаточно высока — уже имеются полностью автоматизированные линии, управляемые с помощью ЭВМ. Современные конструкции литьевых машин позволяют получать изделия двух и более цветов, пористые изделия с различной плотностью по сечению изделия, многослойные изделия и др. Недостатки метода — высокая стоимость формирующего инструмента, сравнительно низкая производительность при изготовлении армированных изделий и изделий сложной конфигурации.

Реактопласты льют под давлением реже, чем термопласты, однако этот метод их переработки весьма прогрессивен. Благодаря интенсивному перемешиванию материала в процессе формования скорость и степень отверждения материала выше, чем при прессовании. Этим методом можно изготавливать широкий ассортимент изделий. Наиболее эффективен он при производстве толстостенных деталей.

Экструзией можно получать непрерывные изделия — пленки, профили самого разнообразного типа, листы, трубы и шланги, а также объемные изделия. Масса погонного метра изделий, полученных этим методом, может составлять от нескольких г до 100 кг и более; получены пленки шириной до 25 м и трубы диаметром до 1,2 м. Экструзией можно получать многослойные изделия, вспененные изделия с поверхностью, имитирующей различные декоративные материалы, и др. Производительность крупных экструдеров достигает 3—3,5 т/ч, степень автоматизации производства также достаточно высока. Недостатки метода — сложность управления процессом и высокая стоимость оборудования.

Прессованием можно получать изделия сложной формы, разнообразных размеров и толщины. Недостатки метода — низкая производительность и трудность достижения высокого уровня автоматизации, однако в последние годы в этом направлении достигнуты большие успехи.

Вакуумформование — сравнительно новый метод, появившийся в конце 40-х гг.; он позволяет получать из листовых и пленочных материалов объемные изделия, как крупногабаритные, так и мелкие, от ванн до мелкой тары для упаковки. Его преимущества — низкая стоимость формирующего инструмента, возможность автоматизации и организации непрерывных процессов. Недостатки — большое количество отходов, разнотолщинность получаемых изделий, относительно невысокая производительность.

Уд. вес основных методов переработки пластмасс характеризуется данными таблицы.

Доля основных методов переработки в структуре пром-сти переработки пластмасс нек-рых стран (в %, данные за 1967)

Метод	США	Япония	Франция	СССР *
Литье под давлением	22,4	18,0	22,8	24,1
Экструзия	18,6	47,7	29,0	31,4
Экструзия с раздувом	6,0	2,1	4,1	—
Прессование	5,0	9,3	7,1	34,6
Вакуумформование	7,0	1,8	9,3	2,7
Каландрование	—	16,3	8,0	3,9

* Данные за 1972.

Физические и химические процессы, происходящие при переработке. Производительность методов переработки термопластов в основном

лимитируется скоростью происходящих при переработке физич. и физико-химич. процессов (плавление, кристаллизация, нагрев и охлаждение, релаксация и др.). Полнота и характер протекания этих процессов в значительной мере определяют также качество готового изделия. Кроме того, на качество изделий оказывают влияние деструктивные процессы, протекающие с повышенной скоростью в полимере при его переработке вследствие термических и механических воздействий на материал со стороны рабочих органов машин.

Придание формы изделию из термопластов м. б. достигнуто в результате развития в полимере пластической или высокоэластич. деформации. Из-за высокой вязкости материала эти процессы деформирования протекают с низкой скоростью. В зависимости от физич. состояния, в к-ром полимер находится в момент формирования, в готовом изделии достигается различная степень неравновесности из-за неполной релаксации внутренних напряжений. Это накладывает определенные ограничения на температурный интервал эксплуатации изделий, полученных различными методами. Увеличение доли высокоэластич. составляющей деформации ведет к снижению верхнего температурного предела эксплуатации вплоть до темп-ры стеклования. Это особенно заметно проявляется при обработке изделий и полуфабрикатов из полимерных материалов, находящихся в стеклообразном состоянии, при напряжениях, превышающих предел вынужденной высокоэластичности. Такой прием позволяет в значительной степени увеличить прочностные показатели вследствие ориентации надмолекулярных образований и уплотнения рыхлой структуры полимера (напр., при прокатке пленок и труб). Однако изделия, полученные этим методом, должны эксплуатироваться при темп-рах ниже темп-ры стеклования полимера, т. к. при более высоких темп-рах они начинают необратимо деформироваться из-за резкого ускорения релаксационных процессов.

Особенность методов переработки реактопластов — сочетание физич. процессов собственно формирования с химич. реакциями образования трехмерных полимеров (*отверждением*), причем свойства изделий определяются скоростью и полнотой отверждения. Неполное исчерпывание при отверждении реакционноспособных групп обуславливает нестабильность свойств изделий из реактопластов во времени, а также протекание деструктивных процессов в готовых изделиях. Низкая вязкость олигомеров в процессах формирования ведет к снижению ориентационных эффектов, увеличению скорости релаксации и меньшему влиянию процессов деструкции при переработке на качество и свойства готовых изделий из реактопластов.

В зависимости от метода переработки отверждение совмещается с формированием изделия (в случае *прессования реактопластов*), происходит после формирования изделия в полости формы (*литьевое прессование, литье под давлением реактопластов*) или при термич. обработке сформованной заготовки (при формировании крупногабаритных изделий — см. *Стеклопластики*). Достижение необходимой полноты отверждения некоторых олигомеров даже в присутствии катализаторов и при повышенных темп-рах требует значительного времени — до нескольких часов. Однако окончательное отверждение может проводиться вне формирующей оснастки, т. к. устойчивость формы приобретает задолго до завершения этого процесса. По этой же причине изделия можно извлекать из формы без охлаждения.

Процессы П. н. м., в первую очередь те из них, в к-рых формирование осуществляется в высокоэластическом и вязкотекучем состоянии, связаны с ориентацией макромолекул и надмолекулярных образований.

В производстве пленок, при нанесении кабельной изоляции, литье тонкостенных изделий реализуются весьма высокие степени ориентации. Это позволяет значительно повысить прочностные характеристики в направлении ориентации, а при двухосной ориентации достигнуть эффекта упрочнения без возникновения *анизотропии свойств*, характерной для одноосной ориентации (см. *Ориентированное состояние*). Наряду с этим, различие в степени ориентации на разных участках, неоднородных по сечению или длине изделий, ведет к возникновению структурной неоднородности и развитию внутренних напряжений.

Наличие при переработке температурных перепадов по сечению изделия ведет к еще большему возрастанию структурной неоднородности и появлению дополнительных напряжений, связанных с различием в скоростях охлаждения, кристаллизации, релаксации в различных частях изделия, а также с различной степенью отверждения (в случае реактопластов).

Указанные особенности обуславливают неоднородность свойств материала в изделии, что не всегда допустимо, и являются причиной значительного числа видов брака в изделиях (нестабильность размеров, коробление, растрескивание). Существование внутренних напряжений, в первую очередь ориентационных, ограничивает также температурный интервал эксплуатации. Некоторое повышение однородности надмолекулярной структуры и снижения внутренних напряжений удается достигнуть в результате термич. обработки готового изделия, однако более эффективно использование методов направленного регулирования структур в процессах переработки.

В ряде случаев умелое использование ориентации позволяет повысить прочностные показатели в направлении действия наибольших нагрузок. Это учитывается при проектировании формирующего инструмента и оснастки. Так, при литье под давлением этого удается достичь правильным расположением литников (см. *Литьевые формы*), при производстве труб методом экструзии — поперечной ориентацией горячей заготовки или использованием формирующего инструмента с дополнительной поперечной ориентацией потока расплава (за счет вращения, циклич. деформирования и др.).

Значительные тепловые и механич. воздействия, к-рые испытывает полимер при переработке (особенно при вальцевании, литье под давлением, смешении, экструзии), могут приводить к деструкции полимера, сопровождающейся изменением мол. массы, молекулярно-массового распределения, степени разветвленности макромолекул, их химич. строения, а в ряде случаев, особенно при неоднократной переработке, к заметным изменениям всего комплекса свойств полимера. Кроме того, накопление *макрорадикалов* в материале в ходе переработки может значительно ускорить старение и привести к преждевременному выходу изделий из строя. Интенсивность деструкции зависит от химич. строения полимера, жесткости его цепи и др. факторов (см. *Старение*). Высокая скорость деструкции делает невозможной переработку ряда полимеров без предварительного введения *стабилизаторов*, а для некоторых полимеров исключает повторную переработку отходов.

Оптимизация рецептуры материала и режимов переработки. В состав материала необходимо ввести все ингредиенты, обеспечивающие направленное регулирование свойств полимера при переработке и в готовом изделии. Особое внимание уделяется микродобавкам, позволяющим снизить вязкость расплава, уменьшить остаточные напряжения, повысить адгезию связующего к поверхности наполнителя.

Оптимизация рецептуры или режимов переработки в ряде случаев производится с применением методов планирования экстремальных экспериментов, резуль-

тативность к-рых тем выше, чем четче определен критерий оптимальности.

Количественное описание и расчеты параметров переработки охватывают три группы задач: 1) расчет усилий, действующих в рабочих органах перерабатывающего оборудования (давление, крутящие моменты); 2) расчет основных характеристик технологич. процесса — производительности, темп-ры, давления и др.; 3) расчет параметров процесса (темп-ра, давление, время пребывания материала в аппарате и др.), обеспечивающих формирование необходимой структуры полимера. Решение первых двух групп задач основывается на гидродинамич. подходах к описанию движения расплава полимера; полученные результаты применяются для расчета экструдеров, литьевых машин, пресов, смесителей, каландров, вальцев и др. При решении третьей группы задач исходят из результатов количественного анализа процессов формирования надмолекулярной структуры, учитывающего ориентацию и нестационарный теплообмен, а в случае реактопластов и процессы отверждения.

Теоретич. основа решения упомянутых выше задач базируется на достижениях механики сплошной среды, реологии полимеров, структурной механики, теплофизики и термодинамики полимеров, химич. кинетики и механохимии полимеров. Сложность математич. моделей реальных процессов переработки заставляет при их исследовании и расчетах широко применять быстродействующие ЭЦВМ.

Наряду с детерминированными физически обоснованными моделями применяют статистич. модели в виде степенных полиномов, коэффициенты к-рых определяют методами многофакторного эксперимента с применением дробных реплик.

Широко распространены методы моделирования реальных процессов на мелкомасштабных установках, на к-рых эмпирически устанавливаются оптимальные параметры конструкции и технологич. режима с последующим пересчетом этих параметров с использованием методов теории подобия для крупнотоннажных установок.

Методы регулирования свойств изделий в процессах переработки. При формировании возможно значительное изменение структуры полимера. Как уже отмечалось, важнейшими факторами, оказывающими влияние на структуру, являются параметры процесса переработки — темп-ра, давление, градиенты скоростей и напряжений сдвига, режимы охлаждения и др. Правильный учет и подбор этих параметров позволяет достигнуть в готовом изделии однородной структуры, минимального уровня остаточных напряжений, высокой степени завершенности процессов кристаллизации и др.

Дополнительные возможности регулирования свойств полимеров дает химическое и структурное модифицирование (см. *Модификация химическая*, *Модификация структурная*), а также *пластификация*, *наполнение*, *смешение* полимеров друг с другом (см. *Совместимость*), *вспенивание* (см. *Пенопласты*) и др.

Тенденции развития промышленности переработки пластмасс. Структура перерабатывающей пром-сти за рубежом (см. таблицу) стабилизировалась и меняется весьма незначительно. В СССР, в отличие от др. стран, значительное место среди различных методов переработки занимает пресование, что связано с большой долей реактопластов в общем объеме производства пластмасс. Однако уд. вес термопластов в нашей стране будет увеличиваться, в результате чего структура перерабатывающей пром-сти также постепенно изменится.

Наибольшее распространение в будущем получат литье под давлением, экструзия, вакуумформование. При этом пром-сть переработки пластмасс будет развиваться как в результате расширения мощностей

в крупных потребляющих отраслях (строительство специализированных заводов), так и создания крупных заводов для выпуска крупнотоннажных изделий межотраслевого применения, специализирующихся по технологич. принципу.

В технич. отношении важнейшая тенденция — резкое повышение уровня автоматизации и механизации процессов подготовки сырья, переработки, обработки и сборки готовых изделий, вплоть до появления автоматизированных линий и цехов. В этой связи особое значение приобретает разработка методов контроля процессов переработки, возникают дополнительные требования к сырью — по однородности его свойств и состава, формы и размера частиц и др.

Лит.: Торнер Р. В., Основные процессы переработки полимеров, М., 1972; Бернхардт Э., Переработка термопластичных материалов, М., 1965; Мак-Келви Д. М., Переработка полимеров, пер. с англ., М., 1965; Загородный В. К., Механизация и автоматизация переработки пластических масс, 3 изд., М., 1970; Основы конструирования изделий из пластмасс, под ред. Э. Вэра, пер. с англ., М., 1970; Основы конструирования и расчета деталей из пластмасс и технологической оснастки для их изготовления, Л., 1972; Новое в переработке полимеров, под ред. Э. А. Роговина и М. Л. Кербера, М., 1969. *М. С. Акутин, М. Л. Кербер.*

ПЕРЛОН — см. *Полиамидные волокна*.

ПЕРХЛОРВИНИЛОВЫЕ ЛАКИ И ЭМАЛИ [chlorinated poly(vinyl chloride) varnishes and enamels, Lacke und Emailen aus nachchloriertem Polyvinylchlorid, vernis et émaux de chlorure de polyvinyl surchloré] — лакокрасочные материалы на основе р-ров перхлорвиниловых смол в органич. растворителях.

Состав. Для приготовления П. л. и э. применяют перхлорвиниловые смолы, образующие р-ры средней (ПСХ-С; средняя мол. масса ~ 57 000) и низкой (ПСХ-Н; ~ 31 000) вязкости. Часто в целях повышения концентрации смолы, улучшения декоративных свойств (напр., блеска) и теплостойкости покрытий, а также для повышения адгезии (особенно к металлу) в состав эмалей вводят модификаторы (30—60% от массы пленкообразующего). Последними в большинстве случаев служат высыхающие алкидные смолы средней жирности, иногда — модифицированные канифолью, или алкидно-акриловые смолы (см. *Алкидные смолы*).

В состав П. л. и э. входят также пластификаторы — фталаты и фосфаты различных спиртов, хлорпарафин и др. (30—50% от массы смолы), в нек-рых случаях — термостабилизаторы (эпоксидированное соевое или подсолнечное масло, низкомолекулярная эпоксида смолы) и сиккативы (при наличии в рецептуре алкидной смолы). Растворителями и разбавителями для П. л. и э. служат кетоны, сложные эфиры, ароматич. углеводороды. Для материалов на основе ПСХ-С в качестве растворителя чаще всего применяют смесь бутилацетата (12%) с ацетоном (26%) и толуолом (62%), для материалов на основе ПСХ-Н — смесь ксилола (35%), сольвента (50%) и ацетона (15%). При получении эмалей в состав лаков вводят минеральные (напр., двуокись титана, цинковые белила) и органические (напр., фталоцианиновые) пигменты, а также различные наполнители — барит, тальк и др.

Получение и нанесение. Перхлорвиниловые лаки готовят растворением смолы в органич. растворителях. Эмали получают по обычной технологии путем смешения предварительно изготовленной пигментной пасты с лаком. Для приготовления пасты пигменты и наполнители диспергируют чаще всего в р-ре алкидной смолы, иногда — в р-ре перхлорвиниловой смолы или пластификатора. В последнем случае для интенсификации процесса рекомендуется добавлять *поверхностно-активные вещества*.

Черные металлы перед нанесением П. л. и э. подвергают обработке металлич. песком, дробеструйной или гидропескоструйной очистке, цветные металлы — гидропескоструйной очистке или травлению; после

очистки металл тщательно обезжиривают (подробно о подготовке поверхности см. *Лакокрасочные покрытия*).

При окраске металлич. изделий эмали наносят обязательно по грунтам на основе глифталевых, алкидо-фенольных смол, сополимеров винилхлорида с винилацетатом или винилиденхлоридом, а также по фосфатирующим грунтам на основе поливинилбутираля. Иногда применяют перхлорвиниловые грунты. Обычно наносят один слой грунта толщиной 15—20 мкм (для химстойких покрытий — несколько слоев). Одно из достоинств П. л. и э. — возможность сушки при комнатной темп-ре. Поэтому для предварительного грунтования поверхности наиболее целесообразно применять быстросохнущие грунты холодной сушки на основе сополимеров винилхлорида с винилиденхлоридом или винилацетатом.

П. л. и э. наносят на окрашиваемые поверхности распылением — пневматич., безвоздушным или в электр. поле, в несколько слоев (эмали на основе ПСХ-Н в 2 слоя, на основе ПСХ-С — в 3—4 слоя; для химстойких покрытий число слоев может достигать 10). При использовании эмалей, модифицированных алкидными смолами, сверху наносят дополнительный слой перхлорвинилового лака для повышения химстойкости покрытия. Возможно нанесение последующего слоя по невысохшему предыдущему. Толщина покрытий на основе П. л. и э. в зависимости от назначения составляет 40—150 мкм.

Образование пленки П. л. и э. происходит в результате испарения растворителей, а при наличии в рецептуре алкидной смолы — также и вследствие отверждения последней под воздействием кислорода воздуха.

Покрытия на основе П. л. и э. сушат обычно при комнатной темп-ре. При этом практич. высыхание достигается через 1 ч после нанесения. Однако полное высыхание в естественных условиях (удаление всего растворителя) происходит в течение 5 сут. В ряде случаев применяют горячую сушку; при этом время полного высыхания при 60 °С сокращается до 120 мин, при 120 °С — до 20 мин. Кроме того, при горячей сушке повышается адгезия покрытия к подложке.

Свойства покрытий. П. л. и э. образуют покрытия, к-рые обладают очень высокой атмосферостойкостью, прочностью и эластичностью (твердость по маятниковому прибору 0,3—0,5, прочность к удару 20—50 см, эластичность по шкале гибкости 1—3 мм).

Покрытия характеризуются очень низкой паропроницаемостью, большой стойкостью к минеральным к-там и щелочам, не горят, не растворяются в жирах, маслах, спиртах и алифатич. углеводородах. Недостатки перхлорвиниловых покрытий — слабый блеск, способность размягчаться при повышенной (60 °С) темп-ре, приводящая к их загрязнению, а также низкая адгезия к подложке. Поэтому при нанесении П. л. и э. необходимо тщательно подготавливать поверхность под окраску.

Применение. П. л. и э. применяют для защиты различных изделий и конструкций из дерева, металла и бетона от воздействия влаги, атмосферы, жидких и газообразных агрессивных сред и др. Их используют для окраски сельскохозяйственных машин, железнодорожных вагонов и цистерн, металлорежущих станков, мостов, дорожных и строительных машин, прибороов, различных металлоконструкций, бетонных сооружений, оборудования химических заводов. Наиболее широко эти материалы применяют для получения хим- и атмосферостойких покрытий в различных климатических зонах, в том числе в условиях влажных тропиков, а также для получения огнезащитных покрытий.

Доля перхлорвиниловых материалов в общем объеме производства лакокрасочных материалов в СССР в 1973

составила ок. 3%. Перхлорвиниловые лакокрасочные материалы применяют также в ГДР, Югославии, Румынии и Польше. Во многих др. странах распространены близкие к ним по свойствам лакокрасочные материалы на основе различных сополимеров винилхлорида.

Лит.: Эрман В. Ю., Журн. ВХО, 12, № 4, 398 (1967); Гольдберг М. М., Материалы для лакокрасочных покрытий, М., 1972, с. 219.

См. также лит. при ст. *Перхлорвиниловые смолы*.

В. Ю. Эрман.

ПЕРХЛОРВИНИЛОВЫЕ СМОЛЫ [chlorinated poly(vinyl chloride), nachchloriertes Polyvinylechlorid, chlorure de polyvinyl surchloré] — принятое в СССР торговое название продуктов ограниченного хлорирования поливинилхлорида, содержащих 62,5—64,5% связанного хлора. Название это, однако, противоречит смыслу приставки «пер», относящейся к смолам хлорированным продуктам. Кроме того, термин «смола» в современной отечественной научной литературе применяется только по отношению к термоактивным олигомерам (*смолам синтетическим*), но не к термопластичным продуктам, каковыми являются П. с.

Поливинилхлорид (ПВХ) подвергают хлорированию с целью улучшения растворимости и повышения теплостойкости (о свойствах ПВХ см. *Винилхлорида полимеры*). Кроме того, с повышением содержания хлора возрастает устойчивость ПВХ к действию агрессивных сред.

В пром-сти, помимо П. с., производится в небольшом масштабе и др. продукт хлорирования ПВХ, к-рый содержит 64—66% хлора, ограниченно растворяется и обладает повышенной теплостойкостью. Этот продукт также рассматривается в данной статье.

Получение. Перхлорвиниловую смолу получают хлорированием р-ров ПВХ (гомогенное хлорирование) обычно по периодич. схеме. В качестве растворителей используют тетрахлорэтан, хлорбензол, дихлорэтан, смесь хлороформа с CCl_4 . Хлорирование можно осуществлять под действием радикальных инициаторов (азо-бис-изобутиронитрила, перекисей), УФ-или γ -излучения. Процесс включает следующие стадии: 1) очистка растворителя (от высших хлоридов железа и воды); 2) получение р-ра ПВХ; 3) хлорирование р-ра ПВХ; 4) дегазация кислых газов; 5) фильтрация р-ров П. с.; 6) выделение П. с. из р-ров и ее сушка.

Т. к. хлорирование ингибируется кислородом и примесями железа, аппаратуру и коммуникации защищают антикоррозионными покрытиями или используют в качестве конструкционного материала никель либо богатые никелем сплавы. Допустимое содержание железа в р-ре не более 0,0001%, воды — 0,01%.

ПВХ растворяют в аппарате, снабженном мешалкой, при 70—80 °С, получая р-ры в среднем 10%-ной концентрации (по массе). Затем при тщательном перемешивании р-ра в аппарат подают хлор (через барботажное устройство) в количестве 110—120% от теоретически необходимого. Хотя требуемая глубина хлорирования м. б. достигнута при темп-ре, близкой к темп-ре растворения, процесс ведут при 100—115 °С, что обеспечивает получение продукта с лучшей растворимостью. В этом случае при использовании низкокипящих растворителей процесс необходимо проводить при повышенном давлении [например, для дихлорэтана — 0,3 Мн/м² (3 кгс/см²), для смеси $CNCl_3$ и CCl_4 — > 1,0 Мн/м² (10 кгс/см²)]. В зависимости от условий (инициатор, давление, темп-ра) продолжительность хлорирования колеблется от 4—6 до 40—50 ч. Хлорированию подвергается и сам растворитель: монохлорбензол — на 1—2%, тетрахлорэтан — на 5—10%, дихлорэтан и хлороформ — на 20—30%. Процесс заканчивается, когда достигается необходимое содержание хлора в полимере, что соответствует увеличению массы исходного полимера на 20%.

После окончания хлорирования для удаления непрореагировавшего хлора и образовавшегося HCl полученный р-р П. с. продувают азотом при 60—80 °С до полного удаления HCl. Затем из дегазированного р-ра отфильтровывают взвешенные частицы. Образовавшийся полимер выделяют из р-ра с помощью осадителя (метанола) или отгоняют растворитель в среде кипящей воды в колонне непрерывного действия. Первый способ принят для тетрахлорэтановых р-ров, второй — для р-ров в более легкокипящих растворителях (дихлорэтан, трихлорэтан и хлорбензол). При использовании осадителя образуется порошок со средним диаметром частиц до 100 мкм, в случае отгонки растворителя — пористая крошка с частицами до 200 мкм.

Ограниченно растворимый теплоустойчивый хлорированный ПВХ получают в гетерогенных условиях — хлорированием порошкообразного ПВХ или различных его суспензий. Обычно процесс осуществляют в водной солянокислой среде (концентрация HCl 5—20%). Для ускорения хлорирования к воде иногда добавляют хлорорганические растворители, вызывающие набухание полимера, например CCl_4 , $CHCl_3$.

Свойства. Хлорированный ПВХ — аморфный самозатухающий полимер; мол. масса зависит от мол. массы исходного ПВХ (обычно 40 000—80 000) и способа хлорирования. Промышленная П. с. неоднородна (см. табл.).

Характеристики перхлорвиниловой смолы и ее фракций (фракции выделены методом фракционного осаждения и растворения)

Фракция	Выход, %	Уд. вязкость*	Мол. масса**	Содержание хлора, %
Исходный полимер	—	—	73250	64,52
1	58,06	0,233	89540	64,42
2	26,66	0,159	64380	64,39
3	5,49	0,130	43660	64,48
4	3,37	0,109	36260	64,55
5	6,15	0,074	29230	64,45

* Для 0,2%-ного р-ра в хлорбензоле. ** Мол. масса рассчитана по ур-нию Марка — Хувинка: $[\eta] = KM^a$, где $K = 1 \cdot 10^{-4}$.

Механизм хлорирования окончательно не выяснен, однако большинство исследователей считает, что хлорируются гл. обр. группы — CH_2 — исходного ПВХ. В условиях гомогенного хлорирования до невысокого содержания хлора в полимере (< 65%) образуются более или менее длинные последовательности $[-CHCl-]_n$, распределенные по цепи статистически. При высоком содержании хлора (70—72%), а также при любом содержании хлора в условиях гетерогенного хлорирования, когда периферийные участки частичек полимера имеют более высокое содержание хлора, чем центральные, в макромолекуле появляются трихлорэтановые фрагменты, окруженные неизменными мономерными звеньями. Наряду с этим в макромолекуле присутствуют неизменные участки ПВХ.

П. с. хорошо растворяются (образуя 10—30%-ные р-ры) в хлористом метиле, хлороформе, дихлорэтано, тетрахлорэтано, хлорбензоле, *o*-дихлорбензоле, толуоле, ксилоле, ацетоне, циклогексаноне, толуидине, нитриде, этил- и бутилацетате, диметилформамиде, хлористом тиониле; набухают в четыреххлористом углероде, бензоле, анилине, эфире, дибутилфталате, трикрезилфосфате; не растворяются в гексане, петролейном эфире, метаноле, этаноле, изопропаноле, бутаноле и воде. Коагуляционные числа (количество осадителя в мл, к-рое требуется для высаживания полимера из р-ра) для П. с. с содержанием хлора 64,3% (в скобках указан растворитель): 6,45 (тетрахлорэтан),

7,83 (ацетон), 10,31 (хлороформ), 15,68 (хлористый метилен), 19,67 (дихлорэтан), 21,05 (хлорбензол), 48,32 (циклогексанон). Максимум растворимости в ацетоне наблюдается при содержании хлора в П. с. 63—64%, а в циклогексаноне — при 63—65%. П. с. становятся нерастворимыми в хлорбензоле и ацетоне в результате нагревания при 130 °С в течение 8 и 4 ч соответственно.

Вязкость р-ров П. с. изменяется в широких пределах; при прочих равных условиях она сильно зависит от типа растворителя. Напр., значения $\eta_{отн}$ 1%-ных р-ров П. с., содержащей 64,3% хлора, при 20 °С составляют: 1,010 (ацетон), 1,115 (дихлорэтан), 1,220 (хлористый метилен), 1,278 (хлороформ), 1,325 (хлорбензол), 1,529 (тетрахлорэтан), 1,889 (циклогексанон).

При хлорировании в гомогенных условиях вязкость р-ра хлорированного ПВХ, как правило, незначительно (на 2—3%) увеличивается по сравнению с вязкостью р-ра исходного ПВХ; при гетерогенном хлорировании вязкость уменьшается на 10—15%. Увеличение вязкости объясняется повышением жесткости цепей с возрастанием степени хлорирования, уменьшение — деструкцией макромолекул, приводящей к снижению мол. массы. Деструкция полимера особенно интенсивна, если образующийся HCl удаляется из сферы реакции. При хлорировании в р-ре или в водной солянокислой среде в присутствии агента набухания мол. масса ПВХ, как правило, уменьшается незначительно. При хлорировании в воде без агента набухания мол. масса хлорированного ПВХ составляет 70% от мол. массы исходного ПВХ; при хлорировании порошкообразного ПВХ мол. масса снижается иногда более чем на 50% (при высоком содержании хлора).

Физич. свойства хлорированного ПВХ зависят от способа хлорирования, типа исходного ПВХ и содержания хлора. Ниже приведены нек-рые свойства П. с.:

Плотность при 20 °С, г/см ³	1,47—1,50
Насыпная масса, г/см ³	0,2—0,25
Вязкость (в дихлорэтано, 20 °С)	
абсолютная, мл·сек/м ² , или спз	1,23
удельная	0,12
Темп-ра, °С	
стеклования	85—95
разложения	130—145
Теплостойкость, °С	
по Мартену	70
по Вика	120
Темп-рин коэфф. линейного расширения, °С ⁻¹	(6—8) · 10 ⁻⁵
Морозостойкость, °С	ок. —45
Твердость, Мн/м ² (кгс/см ²)	70(700)
Прочность, Мн/м ² (кгс/мм ²)	
при изгибе	110(11)
при растяжении	65—75(6,5—7,5)
Относительное удлинение, %	4—6
Модуль упругости, Мн/м ² (кгс/см ²)	3200(32000)
Ударная вязкость, кДж/м ² , или кгс·см/см ²	
без надреза	400
с надрезом	5
Влагопоглощение (через 7 сут при 20 °С, 100 см ²), мг	10
Влагопроницаемость (пленка толщиной 70—80 мкм, 24 ч), мг/см ²	0,5—0,7
Диэлектрич. проницаемость (при 50 гц)	~3,6
Тангенс угла диэлектрич. потерь	1 · 10 ⁻²
Уд. объемное электрич. сопротивление, Ом·м (ом·см)	>10 ¹² (>10 ¹⁰)
Уд. поверхностное электрич. сопротивление, Ом	>10 ⁸
Электрич. прочность (20 °С, 50 гц), кВ/мм	20,0

Повышенное содержание хлора в суспензионном хлорированном ПВХ способствует нек-рому увеличению прочности при растяжении, однако одновременно возрастает хрупкость материала. Поэтому в промышленности используют полимер, хлорированный лишь до 64—66%, часто в композиции с полиэтиленом, хлорированным полиэтиленом и поливинилхлоридом. Ниже приведены нек-рые свойства ПВХ, хлорированного в гете-

рогенных условиях (в скобках указано содержание хлора в %):

Плотность при 20°C, g/cm^3	1,400—1,605 (56,7—70,6)
Темп-ра, °C	
стеклования	78—115,5 (56,7—72,6)
текучести	175—190 (62,1—66,6)
Теплостойкость по Вика, °C	106—144 (61,0—68,2)
Относительное удлинение (100 С, нагрузка 5 Мн/м ² , или 50 кгс/см ² , 1000 мин), %	2,25—0,65 (64,7—68,2)

По химич. свойствам хлорированный ПВХ аналогичен исходному полимеру. П. с. относительно устойчива при комнатной темп-ре к действию хромовой смеси, царской водки, фосфорных к-т, окислителей (гипохлорит, $KMnO_4$ и др.), р-ров различных солей; к щелочам П. с. менее устойчива, чем к к-там. С повышением темп-ры до 80°C устойчивость к к-там снижается. Разложение нестабилизированной П. с., сопровождающееся отщеплением HCl , начинается при 90°C.

С целью повышения относительного удлинения и прочности волокон и изделий П. с. модифицируют; обычно проводят радиационную привитую сополимеризацию с метакриловой к-той, винилфторидом и акрилонитрилом.

Нагревание хлорированного ПВХ в инертной атмосфере при темп-рах < 330°C сопровождается выделением HCl . Появляющаяся при этом окраска полимера обусловлена возникновением системы сопряженных связей. Длительное нагревание приводит к сшиванию макромолекул. Зависимость lgk от $1/T$ (k — константа скорости дегидрохлорирования) имеет перегиб в области 220—240°C. Ниже этой темп-ры энергия активации дегидрохлорирования составляет ок. 100 кДж/моль (24 ккал/моль), выше — ок. 10 кДж/моль (50 ккал/моль). Участок с низкой энергией активации обусловлен наличием в макромолекулах П. с. третичных атомов углерода, концевых двойных связей и др. Длительное хлорирование улучшает термостойкость вследствие разрыва цепей у третичного атома углерода, присоединения хлора по двойным связям. При темп-рах выше 330°C образуются бензол, моно- и дихлорбензолы. Чем выше содержание хлора, тем выше выход хлорбензолов. Конечным продуктом термораспада является пористый уголь.

Чем выше мол. масса исходного ПВХ и чем меньше разветвлений и нарушений в цепи конечного хлорированного ПВХ, тем выше термостойкость последнего. Деструкция П. с. ускоряется в присутствии окислов металлов (Fe_2O_3 , ZnO , Cr_2O_3), солей тяжелых металлов (Fe , Ni , Cu , Zn) и в результате действия УФ-излучения.

Для придания большей термостойкости изделиям на основе хлорированного ПВХ в полимер в процессе получения и переработки вводят стабилизаторы — оловоорганич. соединения, соли (Pb , Ba , Cd , Ca) высших жирных к-т, эпоксидные соединения, амины, фосфины, гликоли и др.

Переработка и применение. Из П. с. формуют волокна (см. Поливинилхлоридные волокна), готовят лаки (см. Перхлорвиниловые лаки и эмали) и клеи.

Суспензионные хлорированные ПВХ перерабатывают экструзией, каладрованием, литьем под давлением. Из них изготовляют трубы для транспортировки горячих (вплоть до 100°C) и агрессивных жидкостей, напр. трубы для центрального отопления и канализации, контейнеры, ванны и различные конструкции в химич. машиностроении.

Хлорированный ПВХ производится за рубежом под след. назв.: и г е л и т РС (ГДР), р е н о ф л е к с, т р о в и д у р, в и н и д у р, в и н и ф о л ь (ФРГ), с о л ь в и т е р м (Франция), н и к а т е м п (Япония).

Лит.: A J r o i d i G., [a. o.], Advan. Chem. Ser., 99, 119 (1971); K o l i n s k y M., [a. o.], J. Polymer Sci., pt A-1, 9, № 3, 791 (1971); B e r t i c a t P. h., Rev. Génér. Cauch., Plast., 48, 1361 (1971); A l l e n V. R., Y o u n g R. D., J. Polymer Sci., pt 1-A, 8, 3123 (1970); В а н д е б е р г Э., Пластмассы в промышленности и технике, пер. с нем., М., 1964. А. Л. Энгелин, Н. Н. Мельникова, Н. М. Викторова.

ПЕЧАТЬ НА ПОЛИМЕРАХ (printing on polymers, Bedrucken an Polymeren, impression sur polymères). В настоящей статье рассмотрены способы нанесения рисунков и текстов на изделия из полимерных материалов — упаковочные материалы, шкалы для различных приборов, альбомы наглядных пособий из прозрачной полимерной пленки.

На изделия из вискозы, эфиров целлюлозы, полипропилена, полиамидов, поливинилхлорида, полиэтилентерефталата, поликарбоната и полистирола печать м. б. нанесена без затруднений. Печать на полиэтилене и политетрафторэтилене невозможна без специальной обработки (активации) их поверхности. Так, полиэтилен обрабатывают перманганатом или др. сильным окислителем. Однако после такой обработки полимер не может быть использован для упаковки пищевых продуктов из-за токсичности адсорбированных в-в. Поэтому предпочитают обработку полиэтилена открытым пламенем или в электрич. поле. В последнем случае пленку помещают между двумя электродами, подключенными к генератору переменного тока высокого напряжения. В результате разрядов между электродами происходит ионизация воздуха с образованием атомарного кислорода и озона. При их воздействии на поверхность полиэтиленовой пленки образуются перекисные и гидроперекисные группы, после чего пленка становится восприимчивой к полиграфич. краскам.

Для активации полиэтиленовой пленки в электрич. поле обычно используют автоматич. машины, к-рые обеспечивают обработку пленки шириной до 50 см со скоростью до 100 м/мин. Активированная пленка сохраняет свои свойства до 6 мес.

Методы печати. П. н. п. осуществляют преимущественно эластографским (флексографским), этмографским (трафаретным) или глубоким (ротавграфурным) методом. Применяют также эластосферич. печать и тиснение красочной или металлизированной пленкой. Типографский и офсетный методы печати для этой цели используют редко, т. к. они не обеспечивают хорошего качества печати из-за специфич. свойств применяемых в них красок.

Эластографская печать производится с помощью эластичных рельефных (напр., резиновых) печатных форм (рис. 1). Краска наносится на поверх-



Рис. 1. Принципиальная схема одной из секций эластографической машины: 1 — резервуар для краски; 2 — красочный валик; 3 — наносный валик; 4 — эластичная рельефная печатная форма; 5 — формный цилиндр; 6 — печатный цилиндр; 7 — полимерная пленка.

ность печатной формы наносным валиком 3 и отпечатывается на пленке 7 под давлением печатного цилиндра. Эластографские машины состоят из двух или большего числа секций.

Машины для печати на полиэтиленовой пленке снабжены дополнительным фрикционным устройством, к-рое компенсирует деформацию пленки во время печати. Эти машины оборудуют также сварочным аппаратом для изготовления полиэтиленовых мешков.

Э т м о г р а ф и я — способ печатания, основанный на применении формы-трафарета из капроновой или металлич. сетки (рис. 2). Пробельные элементы формы-трафарета закрыты непроницаемой пленкой (напр.,

поливинилспиртовой), а печатающие элементы открыты, и через них проходит краска. При печати краска наносится на внутреннюю поверхность формы-трафарета и продавливается с помощью резинового ракеля на поверхность полимерного материала. Этого графия пригодна для печати на полимерных баллонах, трубках и т. п. Главное достоинство способа — возможность

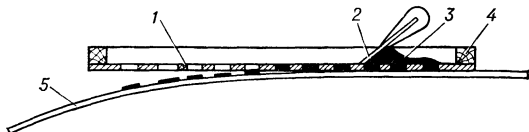


Рис. 2. Принципиальная схема этиографической печати: 1 — печатная форма (шаблон-трафарет); 2 — резиновый ракель; 3 — краска; 4 — рама печатной формы; 5 — полимерный материал.

нанесения на полимер плотного толстого (до 100 мкм) непрозрачного слоя краски. Поэтому этиография применяется преимущественно для нанесения различного рода изображений и надписей на просвечивающие шкалы различных приборов.

Широкое распространение получили полуавтоматич. машины для этиографической печати на пленках и листах. Автоматич. машины для этой цели не применяются, т. к. материал с нанесенной на него печатью нельзя укладывать в стопки без предварительной сушки.

Для этиографии на баллонах и трубках применяется несложное устройство (рис. 3). При движении ци-

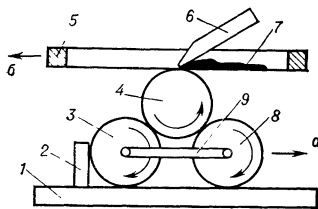


Рис. 3. Устройство для этиографической печати на полимерных цилиндрах. Изделия: 1 — стол; 2 — тормозная стойка; 3 — цилиндр; 4 — изделие; 5 — печатная форма-трафарет; 6 — ракель; 7 — краска; 8 — цилиндр; 9 — соединительная пленка; а — направление движения цилиндра 3 и 8; б — направление движения формы-трафарета 5.

линдров 3 и 8 в направлении, указанном стрелкой «а», цилиндрич. изделие 4 будет вращаться. При этом форма-трафарет 5 перемещается в направлении, указанном стрелкой «б».

Глубокая печать позволяет наносить на изделия из полимерных материалов тексты, одноцветные или многоцветные рисунки. В последнем случае печатание осуществляют последовательно с нескольких форм, каждая из к-рых служит для воспроизведения рисунка в одном цвете. Печатающие элементы формы в этом методе (рис. 4) представляют

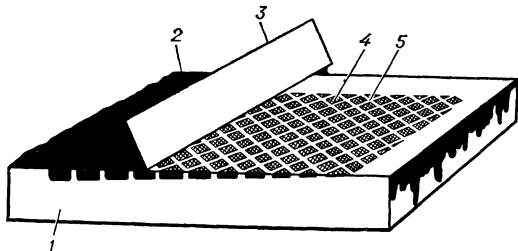


Рис. 4. Схема формы для глубокой печати: 1 — печатная форма; 2 — краска; 3 — ракель; 4 — печатающие элементы формы; 5 — пробельные элементы формы.

собой ячейки различной глубины (но не более 40 мкм), отделенные друг от друга пробельными опорными (растровыми) элементами. Избыток краски снимается с формы ракелем. Так. обр. краской заполняются только углубления формы, из к-рых при печати она

переходит на полимерную подложку под давлением печатного цилиндра. При этом толщина слоя краски, нанесенного на изделие из полимерного материала, пропорциональна глубине ячейки печатной формы. Это позволяет при одноцветной печати получать рисунки с различными оттенками (напр., краски на основе ферроцианида железа в толстом слое имеют темносиний цвет, в тонком — небесно-голубой).

При печатании многоцветных рисунков благодаря различной глубине ячеек в формах удастся получить качественные отпечатки с использованием только трех цветов (и соответственно трех форм): голубого, пурпурного и желтого и отказаться от использования четвертой формы для серой краски, к-рую при др. методах печати используют для получения глубоких теней. Глубокая печать предполагает применение маловязких [ок. 0,1 н.сек/м² (1 пз)] красок на летучих растворителях.

Краска, нанесенная на полимерную подложку, несколько растекается и растровые опорные линии пропадают. В результате получается изображение с постепенными переходами от глубоких теней до очень светлых полутонов (подобно фотографич. снимкам).

Глубокую печать на одной или обеих сторонах полимерной пленки осуществляют обычными многокрасочными ролевыми машинами. С их помощью можно печатать не только простую рекламу на упаковочных материалах, но делать копии с цветных художественных фотографий и репродукции картин.

Высокая разрешающая способность глубокой печати, широкий цветовой охват и отличная градиционная передача позволяют воспроизводить практически любые цветные оригиналы, а современные ролевые ротационные машины глубокой печати, оборудованные мощными системами сушки, обеспечивают точное совпадение изображений лицевой и обратной сторон, надежное закрепление красочного слоя на оттисках. При двухсторонней многокрасочной печати на полимерных пленках обязателен белый или цветной разделительный фон, иначе изображение одной стороны будет искажать изображение другой. При печати изображение с лицевой стороны просматривается через пленку, а с обратной — непосредственно. Красочный слой обычно покрывают защитным лаком.

Эластосферическая печать позволяет наносить четкие изображения на изделия из пластмасс сложной конфигурации. Печатающим элементом в этом способе служит сфера («груша»), изготовленная из эластичного материала, чаще всего композиции на основе желатины (43—45% по массе), глицерина (43—45%), воды (10—14%) и сахара (до 5%). Раздуваемую воздухом сферу прижимают сначала к поверхности рельефного типографского клише, формы для глубокой печати или офсетной плоской формы, покрытой краской. Изображение переходит на сферу, к-рую затем с помощью воздуха плотно прижимают к поверхности изделия. Для эластосферич. печати применяют высоковязкие [ок. 20 н.сек/м² (200 пз)] краски, содержащие синтетич. смолы (напр., алкиды), высококипящие органич. растворители и высыхающие растительные масла.

Тиснение красочной или металлизированной пленкой применяется для нанесения сложных изображений на изделия из полистирола и полиметилметакрилата. Красочная двухслойная пленка представляет собой полиэтилентерефталатную основу толщиной ок. 20 мкм, к-рую грунтуют воском, а сверху покрывают краской, состоящей из пигмента и поливинилацетатной эмульсии или фенол-формальдегидного клея, модифицированного поливинилбутиратом. Металлизированную четырехслойную пленку, имитирующую золото, готовят след. образом: на полиэтилентерефталатную основу наносят

последовательно восковой и прозрачный желтый красочный слой. Сверху наносят алюминий в вакууме (см. *Металлизация пластмасс*), а затем лакируют р-ром полибутилметакрилата в этилацетате или спиртовым р-ром нитрата целлюлозы. Металлизированная пленка, имитирующая серебро, не содержит желтого красочного слоя.

Для тиснения на изделиях из пластмасс применяют универсальные механ. прессы малой мощности, оборудованные штампами с металлич. печатной формой-пуансоном. Тиснение цифр, знаков или несложных рисунков м. б. выполнено одновременно со штампованием (напр., тиснение цифр на номерках для гардеробов из органич. стекла) или на уже готовом изделии. Последний способ применяется чаще. На изделие накладывают красочную (металлизированную) пленку красочным слоем к пластмассе и помещают заготовку в пресс. При опускании верхней подвижной плиты прессы печатная форма-пуансон, нагретая до 100—150 °С, вырубает из пленки цифры или рисунок и вдавливает их в поверхность изделия. При этом поверхность изделия, соприкасающаяся с пленкой, слегка расплавляется и приваривается к расплавленному красочному слою. Восковой слой также расплавляется и позволяет удалить полиэтилентерефталатную основу.

Краски для печати на полимерах. Для П. л. н. п. пригодны *полиграфические краски*, представляющие собой дисперсии пигментов в лаках на основе низкокипящих органич. растворителей (напр., спирты, бензин, толуол, ацетаты, хлорированные углеводороды и др.). В качестве пленкообразователей используют поливинилацетат, перхлорвиниловую смолу (преимущественно для печати на поливинилхлориде), нитрат целлюлозы и др. Перспективным является применение полибутилметакрилата, к-рый с успехом может заменить шеллак и нек-рые синтетич. пленкообразователи.

Краски этого типа прочно удерживаются на поверхности изделий из пластмасс благодаря адгезии пленкообразователя к полимеру; проникновения органич. растворителя в полимер практически не наблюдается.

Для печати на полиэтилене нужны специальные краски. В случае эластографии и глубокой печати их готовят на основе нитратов целлюлозы, перхлорвиниловой смолы или алкидно-акриловых смол. Для элмографии, кроме указанных выше, пригодны краски на основе поливинилацетатной эмульсии, пентафталевых и эпоксидно-масляных смол. Для эластосферич. печати лучше всего подходят офсетные краски. Однако наилучшие краски для печати на полиэтилене готовят на основе шеллака.

Лит.: Анилиновая печать, М., 1965; Зоткин С. Ф., Калинин Э. Я., Трафаретная печать, М., 1965; Немировский Е. Л. Новые способы печати, М., 1956; Особые виды печатных работ, Сб. переводов, под ред. А. Н. Чернышева, М., 1960; Современная флексографическая печать, обзор отечественной и иностранной литературы, М.—Киев, 1969; Левченко В. Т. [и др.], Флексографические краски, М., 1971; Попов В. В., Общий курс полиграфии, М., 1964; Sermak W., Handbuch für den Siebdruck, 3 Aufl., Lpz., 1961; Kleilein O., Das Siebdruckverfahren, Lpz., 1955; Bowles R. F., Printing ink manual, 2 ed., Camb., 1969.

Б. И. Березин.

ПИГМЕНТЫ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ (pigments for paints, materials, Pigmente für Anstrichstoffe, pigments des peintures et vernis)— высокодисперсные окрашенные (в том числе белые и черные) порошки, нерастворимые в воде и в пленкообразующих веществах и имеющие высокий показатель преломления. При диспергировании в пленкообразующих П. л. м. образуют стабильные слабофлокулированные дисперсные системы — краски, грунтовки, шпательки, применяемые для получения декоративных и защитных лакокрасочных покрытий. Вещества, используемые в качестве П. л. м., применяют также для окрашивания в массе и др. полимерных материалов (см. *Красители, Красящие волокна в массе*).

Помимо своих основных функций, П. л. м. выполняют также и ряд других. Адсорбируя на своей поверхности пленкообразующие, частицы П. л. м. влияют на характер *надмолекулярной структуры* образующейся пленки, способствуя повышению механ. и защитных свойств покрытий. Поглощая, отражая и рассеивая световые лучи, в том числе и ультрафиолетовые, П. л. м. защищают полимер в пленке от старения. Нек-рые П. л. м. служат пассиваторами металла подложки лакокрасочного покрытия, обуславливая его антикоррозионные свойства (см. об этом *Защитные лакокрасочные покрытия*).

П. л. м. могут придавать лакокрасочным покрытиям также бактерицидные свойства (см. *Антимикробные лакокрасочные покрытия*), способность предотвращать обрастание подводной части судов и гидротехнич. сооружений морскими организмами (см. *Необрастающие лакокрасочные покрытия*), способность светиться (см. *Светящиеся лакокрасочные покрытия*). Они могут регулировать темп-ру (см. *Температуроуправляющие лакокрасочные покрытия*), изменять окраску при нагревании (см. *Термоиндикаторные лакокрасочные покрытия*), повышать огнестойкость покрытий и др.

П. л. м. разделяют: 1) по химич. составу — на неорганические и органические; 2) по происхождению — на природные (минеральные) и синтетические; 3) по цвету — на ахроматические (белые, серые, черные) и хроматические (все цветные).

Неорганические П. л. м. — окислы, средние или основные соли или комплексные соединения металлов, высокодисперсные порошки металлов (Al, Cu, Zn, Fe, Ni) и их сплавов (напр., бронзы, латуни). К неорганич. П. л. м. относится также сажа. **Органические П. л. м.** — нерастворимые формы синтетич. органич. красителей. В данной статье рассматриваются только неорганич. пигменты (см. таблицу), к-рые благодаря высокой устойчивости к воздействию света, тепла, влаги, химич. реагентов, а также относительной дешевизне имеют в лакокрасочной промышленности наибольшее значение. Об органич. пигментах см. *Красители*.

Многочисленные способы производства П. л. м. можно разделить на три принципиально различные группы: 1) осаждение кристаллов П. л. м. из р-ров; 2) получение П. л. м. в газовой фазе с последующей конденсацией возгонов; в этом случае образуются высокодисперсные продукты, не требующие дополнительной обработки (напр., ZnO из металлич. цинка, TiO₂ из TiCl₄, сажа из природного газа); 3) получение П. л. м. термич. разложением, спеканием, окислением, восстановлением (напр., красные железистоокисные пигменты из железного купороса, ультрамарин из каолина и серы, TiO₂ из метатитановой кислоты).

Для придания товарной (выпускной) формы и мягкой текстуры П. л. м. подвергают размолу, нек-рые П. л. м. — микронизации (измельчению в струйных мельницах), а также модифицированию силикатами натрия, кремнийорганич. соединениями, четвертичными аммониевыми соединениями с длинной углеводородной цепью, неионогенными *поверхностно-активными веществами*. В результате модифицирования П. л. м. не агрегируются после измельчения, легко смачиваются пленкообразующими и диспергируются в них.

К основным характеристикам П. л. м. относятся: укрывистость, красящая способность (интенсивность), цвет, кристаллич. структура, дисперсность, смачиваемость, маслоемкость, способность к взаимодействию с пленкообразующими веществами, диспергируемость, свето- и атмосферостойкость, химич. стойкость, физиологич. действие.

Укрывистость (кроющая способность) — способность пигмента, диспергированного в связую-

Свойства важнейших неорганических пигментов для лакокрасочных материалов

Название	Основной компонент	Кристаллич. решетка (форма частиц)	Плотность, г/см ³	Показатель преломления n_D	Размер частиц, мкм	Уд. поверхность, м ² /г	Укрывистость, г/м ²	Маслоемкость 1-го рода, г на 100 г
Белые пигменты								
Диоксид титана	TiO ₂ (рутил)	Тетрагональная (сдвоенные иглы)	4,2	2,72	0,2—1,0	5—8	15—25	17—20
Диоксид титана	TiO ₂ (анатаз)	Тетрагональная (пирамиды)	3,85	2,55	0,2—0,8	5—10	20—30	25
Белила цинковые муфельные печные	ZnO	Гексагональная (призмы)	5,5	2,02	0,15—2,00	4—6	100—120	14
Белила цинковые ветерилльные*	ZnO	Гексагональная (иглы)	5,6—5,7	2,37	0,15—10,00	1—4	120	10
Литонон	с примесью Pb ZnS + (вюрцит) + BaSO ₄	ZnS — гексагональная, BaSO ₄ — ромбическая	4,2—4,3	1,84—2,00	1—3	1—3	120—140	12—15
Белила свинцовые	2PbCO ₃ , Pb(OH) ₂	Гексагональная	6,50—6,85	2,09	0,50—1,25	1—2	120—150	9—12
Желтые и красные пигменты								
Крон свинцовый лимонный	PbCrO ₄ + PbSO ₄	Ромбическая (зерна)	5,6—6,0	2,42	0,5—3,0	0,5—2,0	60	10
Крон свинцовый желтый	11PbCrO ₄ + PbSO ₄	Моноклиническая (иглы-волокна)	6,12	2,55	1,5	1—2	36	15
Крон свинцовый оранжевый	PbCrO ₄ + PbO	Тетрагональная	6,3	2,45	1—5	1,0—1,5	45	—
Крон цинковый (маларный)	3ZnCrO ₄ · Zn(OH) ₂ · K ₂ CrO ₄ · 2H ₂ O	—	3,73	2,20	—	2—4	120—150	—
Крон молибдатный красный	7PbCrO ₄ · PbMoO ₄ · PbSO ₄	Тетрагональная	6,05	2,4	5—10	0,2—1,0	10—20	80
Желтый железоокисный	FeOOH (гетит)	Ромбическая (иглы)	3,85—4,00	2,2	0,3—0,8	8—12	10—15	40—60
Красный железоокисный	Fe ₂ O ₃ (гематит)	Гексагональная	4,85—5,00	3,2	0,3—2,0	4—10	3—8	20—40
Охра**	Алюмосиликат + FeOOH	—	2,7—3,4	2,0	1—10	0,5—5,0	60—90	25—35
Железный сурим**	Fe ₂ O ₃ (гематит)	—	3,7—4,4	3,22	1—30	0,1—1,2	10	14—20
Мумия**	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ + SiO ₂	—	2,5	—	—	0,5—1,0	15—30	20—30
Синие пигменты								
Ультрамарин	Na ₆ Al ₄ Si ₆ S ₄ O ₂₄	Тетраэдрическая	2,3—2,4	1,52	0,5—2,0 (до 40)	—	—	34
Железная лазурь	K _x Fe _y [Fe(CN) ₆] _z · nH ₂ O	Кубическая	1,85	1,6	0,05—0,20	50—70	10—20	50—60
Зеленые пигменты								
Оксид хрома	Cr ₂ O ₃	Гексагональная	4,65—5,00	2,5	—	5—7	8—12	25
Изумрудная зелень	Cr ₂ O ₃ · nH ₂ O	—	4,8—5,0	1,5	3—10	—	50	70
Свинцовые зелени смешанные	Смеси свинцовых кронов, железной лазури и BaSO ₄	—	3,4—5,0	—	—	—	10—15	13—25
Серые, черные пигменты								
Сажа ДГ-150	Углерод	Полиэдральная (сферы)	2,07—2,20	2,0	0,015—0,030	140—180	3—6	180—200
Закись-окись железа	Fe ₃ O ₄	Кубическая	4,7—5,2	2,0	0,2—0,3	—	4—5	30—35
Алюминиевая пудра	Al	Кубическая (листки)	2,64	—	10—30	—	—	—

* Имеют светло-серый цвет. ** Природные П., все остальные П. — синтетические.

щем, переключать цвет подложки, т. е. делать ее невидимой. Это свойство обусловлено диффузным отражением (рассеянием) и поглощением света в пленке и зависит от разности показателей преломления пигмента ($n_{\text{пг}}$) и пленкообразующего ($n_{\text{п}}$). Чем больше разность, тем выше укрывистость. Поскольку обычно $n_{\text{пг}} \leq 1,5—1,6$, то укрывистыми м. б. вещества с $n_{\text{пг}} > 1,6$. В укрывистости черных П. л. м. основную роль играет поглощение света.

Укрывистость возрастает с уменьшением размера частиц П. л. м. до определенного предела (0,20—0,40 мкм); она зависит также от объемной концентрации П. л. м. в пленке. О методе определения укрывистости см. *Испытания лакокрасочных материалов и покрытий*.

Красящую способность, т. е. способность П. л. м. передавать свой цвет (окраску) др. те-

лам, оценивают визуально или с помощью специальных приборов — колориметров, компараторов цвета. Определение основано на сравнении оттенка смеси испытуемого П. л. м. и разбавляющего компонента с оттенком эталонного образца. Высокая красящая способность позволяет уменьшить расход П. л. м., заменив их частично более дешевыми наполнителями лакокрасочных материалов.

Цвет в видимой части спектра (0,380—0,760 мкм) белые П. л. м. одинаково отражают 90—98% (MgO — 100%) лучей всех длин волн. Черные П. л. м. одинаково поглощают все лучи; цветные отражают лишь к.-л. часть спектра. Цвет П. л. м. характеризуют тремя параметрами: цветовым тоном (длиной волны, соответствующей максимуму отражаемой пигментом части спектра), его насыщенностью (чис-

той тона) и яркостью. П. л. м. тем ярче, чем больше падающего света он отражает. Цвет красок оценивают визуально, сравнивая с эталонами, или определяют по трем координатам x, y, z в соответствии с системой Международного светотехнического комитета. Для этого используют фотоэлектрич. приборы — спектрофотометры, колориметры, компараторы цвета, к-рые объективно характеризуют окраску.

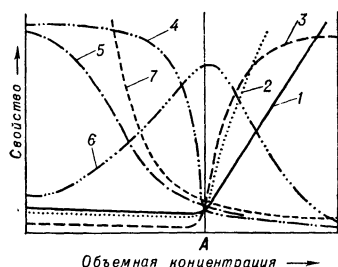
Кристаллическая структура. Вследствие юлиморфизма, т. е. способности кристаллизоваться в различных системах, вещества одинакового химич. состава могут резко различаться по цвету, коэфф. поглощения, показателю преломления, плотности, твердости, термостойкости и др. свойствам. Так, хроматы свинца ромбич. системы имеют лимонно-желтую окраску, моноклиной — желтую, тетрагональной — красно-оранжевую; модификации TiO_2 «рутил» и «анатаз» являются хорошими белыми П. л. м., а «брукит» свойствами П. л. м. не обладает.

Дефекты кристаллич. решетки П. л. м. обуславливают мозаичность свойств различных участков поверхности, влияя на цвет, смачиваемость, электрич. проводимость, реакционную и адсорбционную способность и др. свойства П. л. м. Поэтому при получении П. л. м. необходимо строго соблюдать условия кристаллизации и последующей обработки. С целью фиксации определенной кристаллич. решетки вводят зародыши кристаллизации.

Дисперсность. Размеры и форма первичных частиц, степень агрегации и прочность агрегатов П. л. м. в значительной мере определяют их укрывистость, красящую способность, оттенок, способность диспергироваться в пленкообразующем и образовывать блестящие покрытия. Для каждого пигмента существует оптимальный размер частиц. Напр., оптимальный (по укрывистости) радиус частиц белых П. л. м. вычисляют по ф-ле $r_{\text{пт}} = 0,447 \lambda / \lambda (n_{\text{пт}} - n_{\text{п}})$, где λ — длина волны падающего света, $m\mu m$.

Дисперсность П. л. м. характеризуется кривой дифференциального или интегрального распределения частиц по размерам или уд. поверхностью порошка $S_{\text{уд}}$. Для обычных П. л. м. $S_{\text{уд}} = 0,1-2 \text{ м}^2/\text{г}$, для микронизированных — $2-20 \text{ м}^2/\text{г}$, для высокодисперсных (сажа, железная лазурь, органические пигменты) — $50-200 \text{ м}^2/\text{г}$. Знание $S_{\text{уд}}$, характеризующей площадь взаимодействия П. л. м. с пленкообразующим, позволяет правильно составлять рецептуру красок. Об определении дисперсности пигментов см. *Испытания лакокрасочных материалов и покрытий*.

Маслоемкость. Удельная поверхность, распределение частиц по размерам, их форма и смачиваемость П. л. м. определяют кол-во адсорбированного на поверхности П. л. м. пленкообразующего



Зависимость свойств лакокрасочных покрытий от объемной концентрации пигмента: 1 — газопропускная способность; 2 — уд. электрич. проводимость; 3 — антикоррозионные свойства пленки; 4 — появление пузырей; 5 — блеск покрытий; 6 — прочность пленки при растяжении; 7 — относительное удлинение пленки; А — критическая концентрация пигмента.

необходимо для заполнения пустот между твердыми частицами пигмента. Массу лишнего масла (v_2), необходимую для превращения 100 г сухого порошка П. л. м. в пасту (комоч), наз. *маслоемкостью* ю

первого рода М (маслоемкостью второго рода наз. массу масла, необходимую для получения лакокрасочного материала рабочей консистенции). Максимальной плотности упаковки П. л. м. в пленке соответствует наз. критическая объемная концентрация пигмента КОКП (см. рисунок).

Значения М и КОКП можно вычислить по ф-лам:

$$M = 43 \frac{\rho_c}{\rho_{\text{пт}}} + 100 S_{\text{уд}} \frac{h}{2}$$

$$\text{КОКП} = \frac{100}{1,43 + S_{\text{уд}} \rho_{\text{пт}} \frac{h}{2}}$$

где $S_{\text{уд}}$ — уд. поверхность пигмента, $\text{см}^2/\text{г}$; ρ_c и $\rho_{\text{пт}}$ — соответственно плотность среды и пигмента, $\text{г}/\text{см}^3$; h — толщина граничного слоя, разделяющего частицы пигмента, см .

Взаимодействие с пленкообразующими. Молекулы пленкообразующих хемосорбируются на поверхности частиц П. л. м., создавая структурированный слой толщиной 8—20 μm (80—200 Å). Избирательный характер хемосорбции (на различных активных центрах П. л. м. сорбируются молекулы олигомеров и полимеров с различными полярными группами) обуславливает выбор как самого П. л. м., так и способа его обработки применительно к данному пленкообразующему. При отсутствии или недостатке в последнем полярных групп, способных взаимодействовать с активными центрами частиц П. л. м., а также больших молекул, к-рые могут образовывать толстые адсорбционные слои, затрудняется диспергирование пигмента и происходит его флокуляция. Это приводит к получению материалов с низкими малярно-технич., защитными и декоративными свойствами. Пленки на основе таких материалов не имеют блеска, в них возникают внутренние напряжения, ускоряющие старение и разрушение покрытий.

Выбор П. л. м. определяется также агрегатным состоянием пленкообразующего (р-ры, латексы, расплавы). Так, в *эмульсионных красках* следует применять П. л. м., не содержащие растворимых солей, способных разрушать эмульсию; в красках для нанесения покрытий методом электрофореза недопустимо применение П. л. м., к-рые реагируют с водорастворимыми полимерами, содержащими аммониевые группы (PbO , ZnO , свинцовый сурик, сернистые соединения, железная лазурь и др.).

Диспергируемость в пленкообразующем («перетираемость») зависит от размера частиц, твердости П. л. м., прочности агрегатов, образовавшихся в результате спекания П. л. м. при их сушке, и прочности коагуляционных структур (сажа, железная лазурь, органич. пигменты). Диспергирование П. л. м. сопровождается лишь частичным разрушением агрегатов; размер первичных частиц, определяемый технологией получения П. л. м., при этом практически не уменьшается. Лакокрасочные материалы, обладающие удовлетворительной агрегативной устойчивостью, образуются только в случае адсорбции достаточно толстого слоя пленкообразующего на всей поверхности частицы. При неполной смачиваемости поверхности П. л. м. и избытке влаги (на гидрофильных П. л. м.) диспергирование сопровождается агрегацией и флокуляцией частиц пигмента. Наилучшей диспергируемостью обладают П. л. м., полученные осаждением из р-ров в присутствии поверхностно-активных веществ, гидрофобизирующих поверхность П. л. м. В этом случае при смешении с пленкообразующим П. л. м. переходят из водной среды в «масляную», что устраняет необходимость сушки и, следовательно, спекание первичных частиц П. л. м. Улучшение диспергируемости сухих П. л. м. может быть достиг-

нута их модификацией поверхностно-активными веществами в процессе микронизации.

С в е т о-, а т м о с ф е р о- и х и м с т о й к о с т ь. Неорганич. П. л. м., как правило, более светостойки, чем органические. Нек-рые неорганич. П. л. м. изменяют под действием света свою окраску: желтые свинцовые кроны зеленеют, литопн желтеет. TiO_2 (анатаз), ZnO отличаются высокой фотохимич. активностью и сенсибилизируют окислительно-восстановительные процессы. Это приводит не только к выцветанию органич. П. л. м., применяемых в смеси с TiO_2 или ZnO , но и к деструкции макромолекул полимера и обуславливает т. наз. «меление» пленки. Фотохимич. активность TiO_2 и нек-рых других П. л. м. подавляют модификацией их поверхности гидроксидами или фосфатами Al , Zn и др.

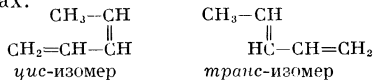
В качестве П. л. м. используют продукты, не реагирующие с др. компонентами красок, устойчивые к кратковременному нагреванию в условиях горячей сушки лакокрасочных покрытий (до $\sim 240^\circ C$) и имеющие реакцию водной вытяжки, близкую к нейтральной. Соединения, к-рые образуются в результате хемосорбции полярных групп на поверхности П. л. м., должны быть нерастворимы в растворителях данной лакокрасочной композиции и в пленкообразующих веществах. Так, нерастворимые свинцовые соли жирных к-т (мыла), образующиеся на свинцовых белках, придают пленкам высокую атмосферостойкость даже в условиях морского тропич. климата, растворимые же цинковые мыла вызывают загустевание красок и ухудшение атмосферостойкости покрытий. При выборе П. л. м. необходимо учитывать влияние на них рН среды. Напр., железная лазурь разлагается при воздействии самых слабых оснований; ультрамарин и ZnO не стойки к действию к-т. П. л. м., содержащие Pb , чернеют под действием H_2S , алюминиевая пудра и цинковая пыль реагируют с водой. П. л. м. основного характера (ZnO , PbO) реагируют с алкидными смолами, имеющими высокие кислотные числа, и т. д.

Ф и з и о л о г и ч е с к о е д е й с т в и е. При производстве лакокрасочных материалов широкого назначения недопустимо применение токсичных П. л. м. В СССР запрещено применение ядовитых свинцовых белил, медномышьяковистых зеленей, ртутных П. л. м., ограничено применение свинцовых кронов.

Лит.: Беленький В. Ф., Рискин И. В., Химия и технология пигментов, 3 изд., Л., 1960; Пэйи Г. Ф., Технология органических покрытий, пер. с англ., т. 2, Л., 1963; Wagner H., Pigmente, Stuttgart, 1960; Ермилов П. И., Диспергирование пигментов, М., 1971; Пигменты. Введение в физическую химию пигментов, под ред. Д. Паттерсона, Л., 1971. *П. И. Ермилов.*

ПИПЕРИЛЕНА ПОЛИМЕРЫ (polyperiperylene, Polyperiperylen, polyperiperylene).

Пиперилен (1-метилбутадиеи-1,3, пентадиен-1,3) $CH_3-CH=CH-CH=CH_2$; существует в *цис*- и *транс*-формах:



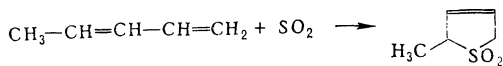
Свойства пиперилена приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физические свойства пиперилена

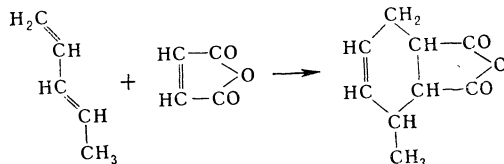
Показатели	<i>цис</i> -Изомер	<i>транс</i> -Изомер
Темп-ра, $^\circ C$		
плавления	-140,82	-82,47
кипения	44,07	42,03
Плотность d_4^{20}	0,6910	0,6760
Показатель преломления		
n_D^{20}	1,4363	1,4301

Пиперилен не растворяется в воде; хорошо растворим в ацетоне, четыреххлористом углеводе, бензоле,

эфире, спирте. Вступает в реакции, характерные для диенов: полимеризуется и сополимеризуется с бутадиеином, стиролом и др. сомономерами, гидрируется, окисляется, присоединяет SO_2 с образованием сульфона:



Реакцию используют для отделения пиперилена от его изомера — изопрена, т. к. сульфен легко разлагается при нагревании на SO_2 и *транс*-пиперилен. Этот изомер, в отличие от *цис*-пиперилена, реагирует с маленым ангидридом:



Пиперилен м. б. получен дегидратацией 2,3-нен-тадиола, каталитич. дегидрированием *n*-пентенов. Удобный лабораторный метод синтеза пиперилена — «исчерпывающее» метилирование пиперидина с последующим расщеплением продукта метилирования.

Пиперилен содержится в продуктах крекинга и пиролиза нефти и нефтепродуктов. Он образуется в качестве побочного продукта в процессе синтеза изопрена дегидрированием изопентана и изоамиленов и при синтезе бутадиена из спирта по способу С. В. Лебедева. Получаемый в пром-сти пиперилен содержит 75—81% *транс*- и 19—25% *цис*-изомеров.

Полипиперилены (П.). Гомо- и сополимеры пиперилена м. б. получены полимеризацией: 1) в массе (катализаторы — щелочные металлы); 2) в р-ре на литийорганич. катализаторах или Циглера — Натта катализаторах; 3) в эмульсии.

Наибольший практич. интерес представляет полимеризация пиперилена в р-рах с использованием литийорганич. катализаторов (этил-, бутил- или гексилити). Процесс проводят в инертных растворителях — алифатических, циклических или ароматических углеводородах — при $50-90^\circ C$ до конверсии мономера 80—95%. П. выделяют из р-ра обычными приемами (см. *Полимеризация в растворе*). Мол. массу получаемого каучукоподобного П. регулируют, изменяя соотношение между количеством мономера и катализатора. Благодаря отсутствию реакций разветвления и сшивки исключается образование нерастворимого полимера. Важное преимущество этого метода перед методом его синтеза на катализаторах Циглера — Натта (см. ниже) — возможность полимеризации промышленных смесей *цис*- и *транс*-изомеров пиперилена с образованием высокомолекулярных продуктов (табл. 2), обладающих достаточно хорошими механич. свойствами (табл. 3). Отличительная особенность П., получаемого из смеси *цис*- и *транс*-пиперилена, — значительно более широкое молекулярно-массовое распределение и, следовательно, лучшие технологич. свойства, чем у поли-*транс*-пиперилена (см. табл. 3).

Каучуки, синтезируемые на литийорганич. катализаторах, практически не содержат примесей и имеют светлую окраску. Этим обусловлена целесообразность их применения, в первую очередь, в производстве резиновой обуви, а также нек-рых резино-технич. и кабельных изделий. Использование пиперилена, выделяемого из фракции C_5 пиролиза нефтепродуктов, должно обеспечить получение каучука, имеющего более низкую себестоимость, чем себестоимость синтезируемого этим же способом бутадиенового каучука.

Таблица 2. Структура и физические свойства полипиперилена, полученного на литийорганических катализаторах

Показатели	Содержание изомеров в пиперилене	
	<i>транс</i> —99,6% <i>цис</i> —0,4%	<i>транс</i> —75—81% <i>цис</i> —19—25%
Содержание звеньев, %		
1,4- <i>цис</i> и 1,2	38,2	40,5
1,4- <i>транс</i> и 1,2	61,3	59,1
3,4	0,5	0,4
Темп-ра стеклования, °С	-52	-50,5
Мол. масса* $M \cdot 10^{-3}$	400—600	200—500

* Определена по данным вискозиметрии; растворитель — бензол.

Таблица 3. Свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе полипиперилена*, полученного на литийорганических катализаторах

Показатели	Содержание изомеров в пиперилене	
	<i>транс</i> —99,6% <i>цис</i> —0,4%	<i>транс</i> —75—81% <i>цис</i> —19—25%
Резиновые смеси		
Вязкость по Муни при 100 С	50—71	32—48
Шприцуемость**, баллы	6—9	1—4
Вулканизаты***		
Прочность при растяжении, Mn/m^2 ($кгс/см^2$)	16—19 (160—190)	16,5—19 (165—190)
Относительное удлинение, %	560—750	560—730
Остаточное удлинение, %	12—16	10—18
Эластичность по отскоку, %	30—38	32—39

* Состав смеси (мас. ч.): каучук—100; рубракс—5; стеариновая к-та—2; сапгокор—1,2; ZnO—5; сажа ПМ-70—50; сера—2.** По 10-балльной системе; лучший балл 1.*** Вулканизация 40 мин при 143 °С.

При полимеризации пиперилена в р-ре на катализаторах Циглера — Натта высокомолекулярные полимеры получены только из *транс*-изомера. В частности, из этого изомера синтезированы синдиотактич. полимеры, содержащие 80—94% звеньев 1,4-*цис*, способные к кристаллизации при растяжении. Ненаполненные вулканизаты на основе таких П. характеризуются высокой прочностью при растяжении и эластичностью.

Некоторые свойства 1,4-*цис*-П. и его наполненных вулканизатов (50 мас. ч. сажи ДГ-100) приведены ниже:

Исходный полимер	
Содержание звеньев, %	
1,4- <i>цис</i>	90,0
1,4- <i>транс</i>	2,5
1,2	7,5
Темп-ра стеклования, °С	-57,5
Характеристич. вязкость в бензоле, dl/g	2,5
Вязкость по Муни при 100°С	38,2
Вулканизат	
Прочность при растяжении, Mn/m^2 ($кгс/см^2$)	
до старения	28 (280)
после старения 48 ч при 100 °С	22 (220)
Относительное удлинение, %	
до старения	800
после старения 48 ч при 100 °С	770
Остаточное удлинение, %	30
Сопротивление раздир, $кг/см$, или $кгс/см$	85
Твердость по ТМ-2	96
Эластичность по отскоку, %	33
Испраемость, $см^3/(кг \cdot ч)$	77
Сопротивление разрастанию порезов, тыс. циклов	360

В случае стереоспецифич. сополимеризации 90% бутадиена и 10% *транс*-пиперилена образуются сополимеры, отличающиеся от стереорегулярного бутади-

нового каучука СКД несколько более высокой температурой стеклования и замедленной скоростью кристаллизации.

Опыты по эмульсионной гомо- и сополимеризации пиперилена не дали практически интересных результатов. Гомополимер и тройные сополимеры бутадиена, пиперилена и стирола (α -метилстирола) по комплексу технич. свойств несколько уступали гомо- и сополимерам бутадиена. Удовлетворительные результаты получены при использовании пиперилена вместо бутадиена в сополимерах со стиролом, применяемых для изготовления коженподобных резин. Наиболее высокими показателями характеризовались резины на основе сополимеров, содержащих 10—20% звеньев пиперилена, 70—85% стирола и 5—10% акрилонитрила. Бутадиен-пипериленовые латексы нашли ограниченное применение в качестве связующего в производстве фрикционных асбестовых и нек-рых других изделий.

Полимеризацией пиперилена в массе в присутствии щелочных металлов в СССР в 50-х гг. был получен пипериленовый каучук марки СКП. Однако вследствие технологич. недостатков этого способа полимеризации и невысокого качества каучуков промышленное производство СКП не было организовано.

Высокие темпы развития процессов гидролиза нефтепродуктов с целью получения олефинов и диенов (в частности, изопрена), в к-рых образуется большое количество пиперилена, обуславливают расширение исследовательских работ в области синтеза полимеров пиперилена во многих странах, в том числе и в СССР.

Исследования полимеризации пиперилена были начаты практически одновременно с изучением полимеризации бутадиена (Беркенгейм, 1895; Тиле, 1901; Лебедев, 1913).

Лит.: Лившиц И. А., Ильина С. И., Рейх В. Н., Хим. пром-сть, № 6, 22 (1957); Мансеева А. Р. [и др.], Кауч. и рез., № 9, 25 (1958); J. Polymer Sci., 31, № 2 (1963); Бреслер Т. С., Долгопосок Б. А., Кроначева В. Е. Н., ДАН СССР, 155, № 5, 1101 (1964); Лившиц И. А., Афанасьев И. Д., Герштейн Е. Р., Кауч. и рез., № 2, 4 (1969); Лившиц И. А. [и др.], Кауч. и рез., № 2, 7 (1973).
И. В. Бородин.

ПИПЕРИЛЕНОВЫЙ КАУЧУК — см. *Пиперилена полимеры*.

ПИРИДИНА ПОЛИМЕР, полипиридин (polypyridine, Polypyridine, polypyridine)

$[=CH-CH=CH-CH=CH-N=]_n$ (П.) — аморфный неглазкий полимер черного цвета с металлич. блеском, обладающий высокой термостойкостью. Характеристич. вязкость П. в серной к-те 0,02—0,2 dl/g (в зависимости от условий полимеризации). П. растворим в конц. минеральных к-тах; после длительной термообработки при темп-рах выше 400 °С становится нерастворимым. Обладает полупроводниковыми свойствами. При комнатной темп-ре электрич. проводимость П., полученного при 390 °С, изменяется симбатно с изменением молекулярной массы и составляет 10^{-10} — 10^{-7} $ом^{-1} \cdot см^{-1}$. П. — парамагнитное вещество.

Полимеризация ненапряженных азотсодержащих ароматич. гетероциклов (пиридина или хинолина) м. б. осуществлена путем нагревания их комплексов с координационно-ненасыщенными соединениями, напр. [пиридин]₂-ZnCl₂, [хинолин]₂-ZnCl₂. Комплексы нагреваются в присутствии протонсодержащих возбuditелей (HPO₃, H₂O, хлоргидрата пиридина): в случае пиридина — при темп-ре не ниже 330 °С, в случае хинолина — при темп-рах не ниже 250 °С. Полимеризация происходит в результате раскрытия гетероцикла. Роль комплексобразователя (ZnCl₂) сводится к поляризации связи азот — углерод в гетероцикле, что облегчает ее гетеролитич. расщепление. Полимеризация носит автокаталитич. характер; скорость процесса заметно

возрастает при введении в исходную реакционную смесь заранее полученного полимера.

Комплексы пиридина и хинолина сополимеризуются друг с другом, а также с таким насыщенным гетероциклич. соединением, как ϵ -капролактам. В последнем случае получаются сополимеры, в макромолекулах к-рых участки сопряжения чередуются с гибкими насыщенными участками; темп-ры плавления (размягчения) таких сополимеров 450—500°C.

О свойствах пиридина см. *Амины*.

Полимеры пиридина (1963) и хинолина (1964) впервые получены В. А. Каргиным, В. А. Кабановым и сотр.

Лит.: Кабанов В. А., в сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, М., 1968, с. 35.

Д. А. Топчиев.

ПИРРОНЫ — см. *Поли(аролен-бис-бензимидазолы)*.

ПЛАВЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРА полимеров (melting point, Schmelztemperatur, point de fusion). У полимеров различают две П. т. — равновесную ($T_{пл}^{\circ}$) и экспериментальную ($T_{пл}$), которую обычно называют просто П. т.

Равновесная П. т. соответствует точке фазового равновесия между монокристаллами полимера, размеры к-рых достаточно велики, чтобы поверхностная свободная энергия была пренебрежимо мала по сравнению с объемной, и расплавом при нормальном давлении. Она определяется термодинамич. соотношением $T_{пл}^{\circ} = \Delta H_{пл} / \Delta S_{пл}$, где $\Delta H_{пл}$ и $\Delta S_{пл}$ — соответственно теплота и энтропия плавления (табл.).

Параметры плавления некоторых полимеров

Полимер	Равновесная темп-ра плавления $T_{пл}^{\circ}$, К	Теплота плавления, $\Delta H_{пл}^{\circ}$, дж/моль (кал/моль)	Энтропия плавления, $\Delta S_{пл}^{\circ}$, дж/моль·К (кал/моль·°С)	Экспериментальная темп-ра плавления* $T_{пл}$, К
Полиамид-6, 6	548	46200 (11000)	84 (20,0)	538
Полистирол . . .	523	8400 (2000)	16 (3,9)	515
Полиформальдегид	460	7140 (1700)	15,5 (3,7)	454
Полипропилен	456	10080 (2400)	22,3 (5,3)	449
Полиэтилен	416	8064 (1920)	19,3 (4,6)	411
Полиэтиленоксид	340	8400 (2000)	24,8 (5,9)	339
Полипропиленоксид	355	8400 (2000)	23,5 (5,6)	346
Каучук натуральный	303	4410 (1050)	14,7 (3,5)	284

* Экспериментальные П. т. могут различаться в зависимости от условий кристаллизации, метода определения и др.

Существенное влияние на $T_{пл}^{\circ}$ оказывает жесткость макромолекул. Низкие значения $T_{пл}^{\circ}$ обычно характерны для полимеров с гибкими макромолекулами, к-рые в расплавах сильно свернуты. Плавление таких полимеров связано со значительным увеличением конформационной энтропии. Полимеры с жесткими цепями имеют сравнительно высокие значения $T_{пл}^{\circ}$ при сопоставимых с др. полимерами теплотах плавления. Макромолекулы этих полимеров в расплавах находятся в развернутых конформациях, что приводит к меньшему возрастанию конформационной энтропии. Существует ряд факторов, снижающих $T_{пл}^{\circ}$ и обычно наз. «примесными». Такими факторами являются любые нарушения регулярности цепи — наличие разветвлений и сшивок, концевых групп, конфигурационные неоднородности (цис-, транс- и т. д.).

Кристаллизация полимеров, в отличие от низкомолекулярных веществ, проходит обычно не полностью

и при этом образуются метастабильные кристаллиты. При нагревании они плавятся в некотором интервале темп-р ($\Delta T_{пл}$, иногда до десятков градусов). На практике верхнюю границу этого интервала и принимают за экспериментальную П. т. $T_{пл}$ обычно ниже $T_{пл}^{\circ}$ примерно на 5—20°C. Наблюдаемые значения $T_{пл}$ и $\Delta T_{пл}$ зависят от химич. природы макромолекул, молекулярно-массового распределения, условий кристаллизации и способа определения (см. табл.). В интервале плавления происходят процессы т. наз. «частичного» плавления, связанные с постепенным расплавлением наиболее дефектных граней кристаллитов и поэтапным плавлением кристаллитов разных размеров и различной степени дефектности.

На определенной стадии плавления, когда темп-ра достаточно высока и степень кристалличности заметно уменьшилась, образовавшийся расплав может начать рекристаллизоваться. Частичное плавление полимера, за к-рым следует рекристаллизация, часто наз. о т ж и г о м. Возможностью рекристаллизации при нагреве обуславливается зависимость $T_{пл}$ от условий плавления, прежде всего от скорости нагрева. В зависимости от изменения последней величины может происходить как возрастание, так и уменьшение $T_{пл}$. Экспериментальные значения $T_{пл}$ хорошо воспроизводятся и наиболее приближаются к $T_{пл}^{\circ}$, когда кристаллизация проводится вблизи П. т., а измерения осуществляются при очень медленном нагреве.

Существует несколько экстраполяционных методов в определении $T_{пл}^{\circ}$ полимеров. Первый метод основан на зависимости $T_{пл}$

П. т. кристаллитов от их размеров (рис. 1). $T_{пл}$ lamellarного полимерного кристаллита толщиной l (длина складки) определяется соотношением

$$T_{пл} = T_{пл}^{\circ} \left(1 - \frac{2\sigma_r}{\Delta H_{пл} l \rho_{кр}} \right)$$

где σ_r — поверхностная энергия торцов кристаллитов; $\rho_{кр}$ — плотность кристаллитов. Длина складки l определяется либо по данным малоугловой рентгеновской дифракции, либо электронномикроскопически. Измерения проводятся в таком режиме, чтобы избежать рекристаллизации.

Второй метод основан на зависимости $T_{пл}$ от темп-ры кристаллизации ($T_{кр}$, рис. 2). Значение $T_{пл}^{\circ}$ находится как точка пересечения прямых $T_{пл} = f(T_{кр})$ и $T_{пл}^{\circ} = T_{кр}$. Этим методом определены значения $T_{пл}^{\circ}$ многих полимеров.

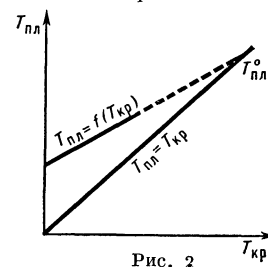


Рис. 2

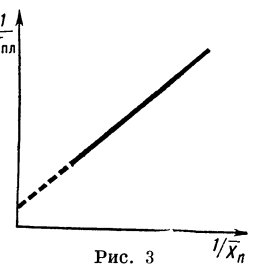


Рис. 3

Третий метод (рис. 3) основан на зависимости П. т. от мол. массы (степени полимеризации), к-рая дается уравнением

$$\frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T_{пл}^{\circ}} = \frac{2R}{\Delta H_{пл} \bar{X}_n}$$

где R — универсальная газовая постоянная; $\Delta H_{пл}$ — теплота плавления в расчете на мономерное звено;

\bar{X}_n — среднечисловая степень полимеризации. Этот метод позволяет получить $T_{пл}^{\circ}$ полимера исходя из П. т. его низкомолекулярных аналогов.

Наиболее распространенными методами определения $T_{пл}$ являются тепловые (*дилатометрия, калориметрия, дифференциальный термический анализ*), прямые оптические и спектроскопические, механические и др. Значения $T_{пл}$, полученные разными методами, могут различаться, что скорее всего обусловлено различной чувствительностью методов.

Лит.: Манделькерн Л., Кристаллизация полимеров, М.—Л., 1966; Убеллоде А., Плавление и кристаллическая структура, М., 1969; Шарплз А., Кристаллизация полимеров, М., 1968; Van Krevelen D. W., Properties of polymers, Amst.—L.—N. Y., 1972.

Ю. К. Годовский.

ПЛАСТИЗОЛИ — см. *Пасты полимерные*.

ПЛАСТИКАТ (plasticat) — технич. название термостабильных смесей пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ), подвергнутого пластикации.

Состав. Кроме ПВХ и пластификатора, в состав П. входят стабилизаторы (термостабилизаторы и антиоксиданты), наполнители, смазки и пигменты.

Важнейшее требование ко всем компонентам смесей для П.—отсутствие или минимальное содержание ионогенных примесей, к-рые вызывают ухудшение его диэлектрич. свойств (ионогенные вещества могут также образовываться при разложении ПВХ и пластификаторов в процессе переработки композиции или эксплуатации материала). Размер частиц порошкообразных ингредиентов (стабилизаторов, наполнителей, пигментов и смазок) не должен превышать 2—10 мкм. Для этого их перед использованием дробят в коллоидных, шаровых, бисерных или кавитационных мельницах, на валковых краскотерках и т. п.

В производстве П. используют поливинилхлорид, полученный суспензионной полимеризацией или полимеризацией в массе, со среднечисловой мол. массой 90—115 тыс. (константа Фикентчера 70—90, см. *Винилхлорида полимеры*). Для нек-рых назначений основу П. составляют сополимеры винилхлорида, чаще всего с винилацетатом.

В качестве пластификаторов (от 30 до 90 мас. ч.; здесь и далее колич. ингредиентов указано в расчете на 100 мас. ч. ПВХ) применяют вещества, хорошо или ограниченно совместимые с ПВХ. Хорошо совместимые с ПВХ пластификаторы — диалкилфталаты и трикрезилфосфат. Ограниченно совместимые пластификаторы — диоктилсебацат, адипинаты и азелаинаты, триоктилфосфат, полипропиленадипинат и полипропиленсебацат (см. также *Пластификаторы*). Для получения П. с высокой морозостойкостью (до —60 °С) применяют смеси ограниченно совместимых низкомолекулярных пластификаторов с хорошо совместимыми пластификаторами. Весьма эффективный способ повышения морозостойкости П.—введение в композицию бутадиен-нитрильного каучука. При этом повышается также масло- и бензостойкость П.

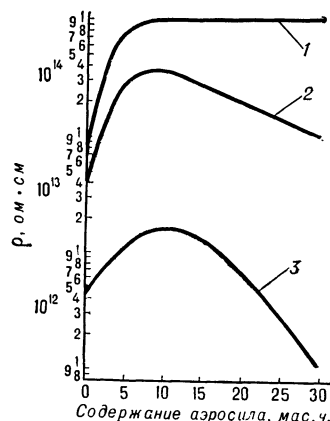
Если П. находится в контакте с полиэтиленом, резиной и др. (напр., в кабеле с изоляцией проводов из полиэтилена и оболочкой из П.), пластификатор из П. может мигрировать в контактирующий материал. При этом повышается жесткость П., снижаются морозостойкость и др. его свойства. В свою очередь, поглощение пластификатора приводит к ухудшению диэлектрич. свойств контактирующего материала. Меньшую склонность к миграции из П. имеют смеси низкомолекулярного и полимерного пластификаторов. Однако морозостойкость П., содержащих такие пластификаторы, низка (от —30 до 5 °С).

Для получения П. с высоким электрич. сопротивлением и морозостойкостью до —40 °С применяют фталаты — самые дешевые пластификаторы. В производстве П. для высокотемпературной изоляции при-

меняют пластификаторы, обладающие очень малой летучестью — додецилфталат, дидодецилфталат, дитридецилфталат, производные пентаэритрита, сложные эфиры пиро- и тримеллитовой к-т и полимерные пластификаторы. Комбинируя 2—3 пластификатора, добиваются сочетания требуемых свойств.

Для снижения стоимости П. и придания ему негорючести часть пластификатора (до 30%)

зависимость уд. объемного электрич. сопротивления ρ пластиката при 25 °С от содержания аэросила (в полулогарифмич. координатах): 1 — сухие образцы; 2 — образцы после выдержки в дистиллированной воде в течение 24 ч; 3 — образцы, не содержащие свинцовых солей, после выдержки в дистиллированной воде в течение 24 ч.



иногда заменяют хлорированными парафинами. Последние имеют незначительную совместимость с ПВХ, поэтому их применяют только в смеси с хорошо совместимыми пластификаторами.

Термостабилизаторы вводят в композицию в количестве от 3 до 15 мас. ч. Основное их назначение — связывание HCl, выделяющегося при термоокислительной деструкции ПВХ в процессе переработки и эксплуатации при высокой темп-ре. Хлористый водород катализирует дальнейшее разложение ПВХ, снижает электр. сопротивление П. и корродирует металл. части перерабатывающего оборудования. Эффективные термостабилизаторы — одно-, двух- и трехосновные соли свинца (основной карбонат, двухосновной фталат, двухосновной фосфит, трехосновной сульфат и др.), к-рые используют для получения непрозрачных П. В производстве прозрачного П. применяют соли бария, кадмия и кальция. Часто используют синергич. смесь двух стабилизаторов (напр., двухосновного фталата и двухосновного стеарата свинца).

Повышение атмосферо- и светостойкости П. достигается при использовании антиоксидантов (фенолов, бензофенонов, бензтриазолов, оксидированных растительных масел, дибензилсульфида, тринонилфенилфосфита и др.). Антиоксиданты предотвращают деструкцию ПВХ и пластификаторов. Их вводят в количестве 0,02—0,5% от массы пластификатора.

Наполнители (каолин, аэросил, мел, двуокись титана, тальк, асбест и др.) вводят в П. в количестве не более 30 мас. ч. (см. рис.). Чрезмерное увеличение концентрации наполнителей в П. может привести к ухудшению его морозостойкости, водостойкости, перерабатываемости. Обычно морозостойкие П. содержат не более 20 мас. ч. наполнителя.

Смазки облегчают переработку П. и улучшают внешний вид изделий. В качестве смазок применяют стеарин, стеариновую к-ту, стеараты кальция, кадмия, бария и свинца в количестве 1—3 мас. ч.

Для получения окрашенного П. в состав композиции вводят органические или минеральные пигменты в количестве от 0,1 до 3 мас. ч. Как правило, для получения яркой окраски минерального пигмента требуется в 3—4 раза больше, чем органического. Минеральные пигменты хуже диспергируются в композиции, однако они более атмосферостойки, не мигрируют на поверхность и не снижают электр. сопротивление П. Среди органич. пигментов для окраски П. наибольшее распространение находят зеленый и голубой фталоцианиновые, оранжевый,

бордо и синий антрахиноновые. Наиболее распространенные минеральные пигменты — свинцовые и молибдатные кроны, кадмиевые, марганцовые, кобальтовые и др. Черный цвет придают П. введением в композицию сажи, белый — рутильной формы двуокиси титана.

Производство. Технологич. схема получения П. включает след. основные стадии: смешение, пластикацию и гранулирование.

При смешении компонентов происходит поглощение пластификатора полимером, разрушение агломератов порошкообразных ингредиентов и равномерное распределение их между частями ПВХ. Дальнейшее дробление твердых ингредиентов осуществляют на стадии пластикации. Смешение осуществляют в больших *смесителях* периодич. действия, напр. в Z-образном смесителе, ленточном смесителе или смесителе турбинного типа. В большинстве случаев сначала загружают ПВХ и порошкообразные стабилизаторы и смешивают их в течение 3—5 мин., после чего подают пластификатор. При 80—90 °С ПВХ начинает интенсивно поглощать пластификатор. Затем темп-ру повышают до 110—130 °С. В самом конце смешения вводят наполнители и полученную смесь перемешивают еще 10—20 мин. Весь цикл смешения длится 30—60 мин.

Порядок загрузки м. б. иным; напр., наполнители загружают сразу после ПВХ, а стабилизаторы и пигменты, если их перед смешением необходимо размельчить, поступают в смеситель из мельницы или краскотерки в виде суспензии или пасты в пластификаторе (мельницы тонкого помола или краскотерки производят размол твердых тел в жидкости, в данном случае в пластификаторе). Если порошкообразные компоненты имеют склонность к агломерации и поступают в смеситель в виде суспензии в пластификаторе, целесообразно предварительно «смочить» ПВХ небольшим колич. пластификатора. Это позволяет исключить слишком быстрое поглощение полимером пластификатора, содержащегося в суспензии, и препятствует агломерации порошкообразных компонентов, к-рые еще не успели равномерно распределиться в смеси. Растворимые в пластификаторе антиоксиданты целесообразно вводить в смесь в виде р-ра.

Выгрузку горячей смеси производят в «холодную» емкость двухстадийного смесителя или сразу на вальцы или в экструдер, если используют смеситель одностадийного типа.

Пластикацию смеси сразу же после смешения осуществляют на вальцах, в экструдере или в смесителе типа «Бенбери». Последний аппарат обеспечивает очень высокое качество пластикации, но после него пластицированную массу необходимо провальцевать для получения листового материала. При пластикации набухшие в пласти-

Свойства пластификаторов различного назначения

Показатель	Кабельные пластикаты						Прочие пластикаты (трубы, тросы, копланки, втулки, прокладки, электротехнические резины и др.)
	Изоляция проводов общего назначения, основа липкой ленты	Изоляция проводов для арктических условий	Высокотемпературная изоляция проводов (до 105 °С)	Оболочки кабелей общего назначения	Оболочки для арктич. условий	Оболочки с малой миграцией пластификаторов в полиэтилен	
Плотность, г/см ³	1,27—1,30	1,18—1,23	1,23—1,29	1,22—1,29	1,15—1,17	1,22—1,24	2,9—4,1
Прочность при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²) [20 °С]	20—25 (200—250)	10—14 (100—140)	14—22 (140—220)	14—18 (140—180)	11—18 (110—180)	12—14 (120—140)	10—26 (100—260)
Относительное удлинение при разрыве, % (20 °С)	260—360	270—440	230—380	220—350	320—440	230—400	70—250
Твердость по Шору «А» при 20 °С	85—95	65—70	85—95	85—90	60—75	70—75	—
Уд. объемное электрич. сопротивление, Мом·м (ом·см) при 20 °С	1·10 ⁶ —5·10 ⁶ (1·10 ⁴ —5·10 ⁴) 1·10 ⁴ —7·10 ⁴ (1·10 ² —7·10 ²)	1·10 ⁴ —2·10 ⁸ (1·10 ² —2·10 ³)	1·10 ⁵ —8·10 ⁶ (1·10 ⁴ —8·10 ⁴) 3·10 ⁵ —5·10 ⁶ (3·10 ³ —5·10 ⁴)	10—1·10 ⁴ (1·10 ² —1·10 ³)	10—1·10 ⁴ (1·10 ² —1·10 ³)	10—1·10 ⁴ (1·10 ² —1·10 ³)	10 ⁻⁷ —10 ⁻² (10 ⁻¹ —10 ⁰)
Электрич. прочность, кг/мм Морозостойкость, °С	от —35 до —20	ниже —65	от —33 до —10	от —50 до —40	от —65 до —60	от —60 до —25	от —15 до —50
Темп-ра стандартной жесткости [модуль упругости при сдвиге 316,2 Мн/м ² (3162 кгс/см ²), °С	от —35 до —20	ниже —65	от —33 до —10	от —50 до —40	от —65 до —60	от —60 до —25	от —15 до —50
Модуль упругости при сдвиге на приборе Клаша и Берга, Мн/м ² (кгс/см ²)	500—800 (5000—8000) 900—1100 (9000—11000)	80—120 (800—1200) 200—300 (2000—3000)	—	550—650 (5500—6500) 1000—1100 (10000—11000)	60—80 (600—800) 130—200 (1300—2000)	—	—
Потери массы при 160 °С в течение 6 ч, %	0,5—2,0 220—250	1,0—3,0 220—250	0,1—1,5 245—255	1,7—3,0 210—230	1,8—4,0 220—240	1,3—1,5 210—220	165—200
Темп-ра разложения, °С	0,05—0,2	0,3—0,7	0,1	0,3	0,6	0,1	1,5
Водопоглощение за 24 ч, при 20 °С, %	165—170	160—165	170—175	155—180	175—185	175—185	155—180
Оптимальная темп-ра раслава при переработке, °С	—	—	—	—	—	—	—

фикаторе частицы ПВХ разрушаются до размера 1—2 мкм и менее, в результате чего поверхность контакта ПВХ со стабилизаторами и наполнителями возрастает в десятки раз. На вальцах и в головке экструдера поддерживают темп-ру, при к-рой ПВХ находится в вязкотекучем состоянии (155—180 °С).

Г р а н у л и р о в а н и е. Сформованные после пластикации листы, ленты или жгуты охлаждают водой, осушают воздухом, а затем гранулируют. Готовые гранулы размером 3—5 мм поступают на упаковку. Иногда П. не гранулируют, а выпускают в виде лент или полос различной толщины и ширины. Нек-рые экструдеры снабжены гранулирующей головкой с вращающимся режущим устройством. При этом выходящие через головку экструдера жгуты в горячем виде режутся на гранулы, к-рые охлаждаются воздухом. В этом случае вторая и третья технологич. стадии совмещаются.

О к р а ш и в а ю т П. двумя способами: 1) пигменты вводят в П. на стадии смешения компонентов; 2) крашение П. осуществляют с помощью окрашенного концентрата на стадии переработки пластика в изделие. Концентрат представляет собой смесь пластифицированного ПВХ с большим количеством пигмента (20—50 мас. ч.). Для получения качественной окраски П. необходимо, чтобы концентрат обладал более низкой темп-рой текучести, чем П. Поэтому для его получения применяют ПВХ с константой Фикенгера 65—70.

Свойства. Основные свойства П. представлены в таблице. П. относительно устойчив к действию воды, к-т, щелочей, частично растворим в нитробензоле, диоксане, галогенпроизводных углеводов. Специальные марки П. достаточно устойчивы к действию масел и бензина. Такие П. после выдержки в течение 24 ч в бензине при нормальной темп-ре или в масле при 100 °С сохраняют механич. свойства на 85—90%. Полимерный компонент П. и пластификаторы хорошо растворимы в дихлорэтане, циклогексаноне, тетрагидрофуране, диметилформамиде. П. огнестойки — они затухают при вынесении из пламени.

Верхняя темп-ра эксплуатации изделий из П. обычно не превышает 70 °С. Однако изоляция авто- и авиaproводов, а также проводов обогревательных приборов работает длительное время при темп-ре 105 °С. Ухудшение основных свойств П. в течение всего срока эксплуатации не должно превышать 20%. К П. бытового и некабельного назначения предъявляются менее жесткие требования.

Переработка и применение. П. перерабатывают в изделия на экструдерах, каландрах, прессах и литьевых машинах. Темп-ра переработки гранул П. должна быть приблизительно на 5 °С выше, чем при пластикации.

П. широко применяют в качестве изоляции, а также для изготовления уплотняющих прокладок, мягких резервуаров, тары, трубок, лент, пленок, колпачков, втулок, мембран, профильных и погонажных изделий и др. Электропроводящие П. применяют для экранирования высоковольтных кабелей, изготовления токопроводящих жил, нагревательных элементов и др.

За рубежом материал, подобный П., выпускают под след. торговыми названиями: в е л в и к (Великобритания), с и к р о н (Италия), с а м и к о н ВМ, в и н и л о н (Япония), к о х и н о р, д ж е о н (США), л ю к о л е н G (Франция), п о л в и н и т (Польша) и др.

Лит.: Получение и свойства поливинилхлорида, под ред. Е. Н. Зильбермана, М., 1970; Электрические свойства полимеров, под общ. ред. Б. И. Сажина, Л., 1970; Справочник по пластическим массам, под ред. М. И. Гарбаря [и др.], т. 1—2, М., 1967—69; Н и к о л а е в А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, 2 изд., М. — Л., 1966; Т и н и у с К., Пластификаторы, пер. с нем., М. — Л., 1964.

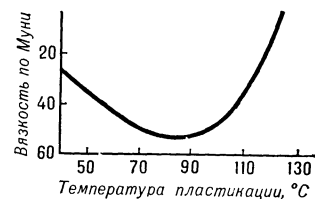
В. В. Гузев.

ПЛАСТИКАЦИЯ КАУЧУКОВ (mastication of rubbers, Mastikation von Kautschuken, mastication des caoutchoucs) — технологич. процесс резинового производства, в результате к-рого уменьшается высокоэластическая и увеличивается пластическая составляющая деформация каучука. В реальных условиях пластикации (П.) эти изменения пласто-эластических свойств каучука обусловлены гл. обр. *деструкцией* его макромолекул.

П. проводят для облегчения дальнейшей обработки каучуков — смешения с ингредиентами, формования и др.; наибольшее значение она имеет при переработке натурального каучука. П. подвергают также нек-рые синтетич. каучуки: стереорегулярные изопреновые, получаемые на литиевых катализаторах, бутадиенитрильные, хлоропреновые нек-рых типов и др. Широко используемые в пром-сти стереорегулярные бутадиеновые и изопреновые каучуки, получаемые на комплексных (координационно-ионных) катализаторах, не пластицируют. Не подвергают П. и бутадиен-стирольные каучуки низкотемпературной полимеризации, т. к. их пластич. свойства (мол. массу) регулируют в ходе синтеза.

Различают два способа П. — механическую и термомеханическую (без механич. воздействия на каучук). Основное значение в пром-сти имеет механич. П., ускоренная введением в каучук нек-рых химич. агентов — ускорителей пластикации (см. ниже); такой способ иногда наз. химической П. Степень П. оценивают обычно показателями пластичности, жесткости, вязкости по Муни (см. *Пласто-эластические свойства*).

Механическая пластикация. При этом способе П. могут происходить как деструкция, так и активирование химических связей в макромолекулах под влиянием механических напряжений (см. *Механохимия*). Соотношение между скоростями обоих процессов зависит от температуры, среды (воздух, кислород, азот), интенсивности механических воздействий, типа полимера. С повышением температуры скорость П. сначала уменьшается, а затем возрастает. Температура, соответствующая минимальной скорости П., зависит от типа полимера; например, для натурального каучука она составляет 70—80 °С (рисунок). Интенсивная П. при темп-рах ниже 70 °С обусловлена в основном механич. разрывом цепей. Атмосферный кислород



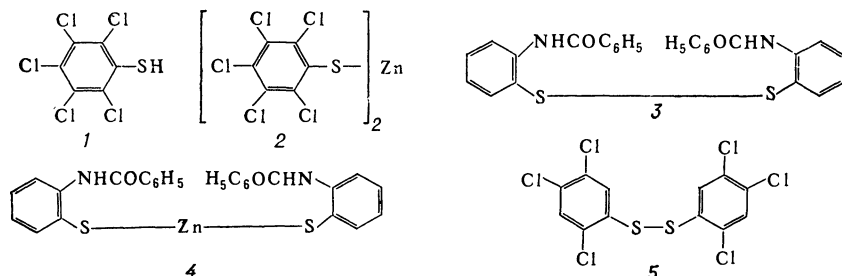
Зависимость интенсивности пластикации натурального каучука от темп-ры (продолжительность обработки на вальцах 30 мин).

играет в этом случае роль стабилизатора образующихся макрорадикалов и препятствует, т. обр., образованию в полимере разветвленных и сшитых структур. Ускорение П. выше 80 °С связано с тем, что в этих условиях основным процессом становится окисление полимера, активированное тепловой и механич. энергией. Чем выше темп-ра, тем больше роль тепловой энергии и меньше роль механической.

Как и в случае окисления каучуков, при высокотемпературной П. происходят одновременно деструкция и сшивание. Соотношение между скоростями этих процессов зависит от типа полимера. Напр., при П. натурального и синтетич. изопренового каучуков превалирует деструкция, при П. бутадиен-нитрильных каучуков — сшивание. Существенную роль при высокотемпературной П. играют *антиоксиданты*, в присутствии к-рых сшивание замедляется.

К наиболее распространенным ускорителям пластикации относятся: пентахлортрифенол

(ренацит V) и его цинковая соль (ренацит IV) — ф-лы соответственно 1 и 2; *o,o'*-добензамидодифенилдисульфид (пептон 22) и его цинковая соль (пептон 65) — ф-лы соответственно 3 и 4; ди-(2,4,5-трихлорфенил)дисульфид (бистри) — ф-ла 5.



Кроме того, применяют цинковые соли высших жирных к-т (актипласт), а также нек-рые *ускорители вулканизации* — меркаптобензтиазол (каптакс), дибензтиазолдисульфид (альтакс), гуанидины. Оптимальное количество ускорителей П. составляет 0,1—0,3 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. При П. натурального и синтетич. изопренового каучуков м. б. использованы все названные выше соединения, при П. хлоропренового каучука — гл. обр. дифенил- и ди-*орто*-толилгуанидин, каптакс, альтакс.

Применение ускорителей приводит к повышению скорости процесса как при низких, так и при высоких темп-рах, а также к снижению темп-ры минимальной скорости П. При низкотемпературной П. натурального каучука эффективность действия ускорителей уменьшается в следующем ряду: тиофенолы > цинковые соли тиофенолов > дисульфиды. Чем выше темп-ра П., тем меньше разница в активности этих соединений (при 135—140 °С дисульфиды приближаются по эффективности к тиофенолам). В наибольшей степени ускорители проявляют свою активность при темп-рах ок. 80 °С и выше. На свойства резиновых смесей и вулканизатов они, как правило, не влияют.

Механизм действия ускорителей окончательно не установлен. На примере окисления (пластикации) натурального каучука при 70—100 °С в присутствии меркаптанов показано, что последние в этом процессе окисляются, превращаясь в дисульфиды. Эта реакция протекает с большой скоростью и инициирует сравнительно медленное окисление каучука. Кроме того, реагируя с макрорадикалами каучука, меркаптаны препятствуют сшиванию. Основные представления о механизме действия меркаптанов могут быть распространены и на дисульфиды. Для образования тиофенильных радикалов из дисульфидов присутствие кислорода не обязательно, т. к. эти радикалы могут образоваться в результате распада дисульфидов под влиянием высокой темп-ры.

Условия механической пластикации и определяются как типом каучука, так и масштабами его переработки. Натуральный каучук пластицируют гл. обр. в резиносмесителях и в червячных пластикаторах; в случае переработки небольших количеств каучука — на вальцах. Для пластикации синтетич. изопренового каучука чаще всего используют резиносмесители и реже вальцы.

При П. на вальцах наибольшее повышение пластичности наблюдается в течение первых 10—15 мин обработки. Поэтому натуральный каучук пластицируют обычно в несколько приемов с «отдыхом» (~ 6—8 ч) и охлаждением после каждого цикла. В соответствии с этим различают каучук одно-, двух- и трехкратной пластикации — П-1, П-2, П-3 (таблица).

Наиболее производительное оборудование — червячный пластикатор, в котром пластикаты П-1 и П-2

получают соответственно после одно- и двукратного (с промежуточным «отдыхом» и охлаждением) пропуска через машину при температуре в цилиндре 60—70 °С, в головке 105—115 °С. Сокращение продолжительности обработки натурального и синтетического изопренового каучуков в резиносмесителях в присутствии ускорителей позволяет в некоторых случаях совмещать П. с приготовлением резиновой смеси.

Бутадиен-нитрильные каучуки, гл. обр. жесткие, пластицируют на вальцах (20—40 мин) при минимальном зазоре между вальцами. Так же, как и для натурального каучука, целесообразна двухстадийная П. Однако даже в оптимальных условиях этого процесса жесткость каучука снижается не более чем на 4—5 н (400—500 гс). Скорость механич. П. бутадиен-нитрильных каучуков возрастает с увеличением содержания в них акрилонитрила. Иногда пластицируют также и мягкие бутадиен-нитрильные каучуки; благодаря этому получают смеси с более гладкой поверхностью и с меньшей усадкой.

Режимы пластикации натурального каучука

Тип пластицированного каучука	Продолжительность обработки, мин			Пределы пластичности
	на вальцах (50—55 °С)	в скоростном резиносмесителе (140—180 °С)		
		без ускорителя	с ускорителем	
П-1	12	8	4—5	0,21—0,30
П-2	24 (2×12)	16 (2×8)	6—8	0,31—0,40
П-3	36 (3×12)	—	—	0,41—0,50

Хлоропреновые каучуки (получаемые с применением серы в качестве регулятора) пластицируют на вальцах (7—10 мин; 30—40 °С) или в резиносмесителях. В последнем случае П. можно совмещать с процессом смешения. Продолжительность обработки в отсутствие и в присутствии ускорителей составляет соответственно 5—6 и 3—4 мин, темп-ра — не выше 100 °С.

Термоокислительная пластикация. В промышленности способ П. применяют только при переработке бутадиен-стирольных каучуков высокотемпературной полимеризации, вырабатываемых в небольших масштабах (механич. П. этих каучуков малоэффективна). Изменения пласто-эластич. свойств каучуков при термоокислительной П. обусловлены *термоокислительной деструкцией* макромолекул. В реальных условиях П. одновременно, но с различными скоростями развиваются деструкция и сшивание; на первых стадиях П. превалирует первый, на более поздних — второй процесс. Сшивание, к-рое наиболее отчетливо проявляется при малых концентрациях кислорода и высоких темп-рах, тормозится при введении в каучук антиоксидантов, солей железа, а также при снижении темп-ры (в пределах, не вызывающих резкого замедления деструкции).

Оптимальные условия термоокислительной П., к-рую проводят в котлах с циркуляцией воздуха, — 120—140 °С и давление ~ 0,3 Мн/м² (~ 3 кгс/см²). Однако и в этих условиях в каучуке образуются разветвленные и сшитые структуры. Поэтому смеси из термопластицированного каучука имеют худшие технологич. свойства, чем смеси из каучука, подвергнутого механич. П. при низких темп-рах (в частности, повышенное эластич. восстановление), а резины — пониженные механич. характеристики.

Лит.: Догадкин Б. А., Химия эластомеров, М., 1972; Кошелев Ф. Ф., Корнев А. Е., Климов Н. С., Общая технология резины, 3 изд., М., 1968; Справочник резинщика. Материалы резинового производства, М., 1971, с. 359; Bateman L. [ed.], The chemistry and physics of rubber-like substances, N. Y., 1963. Э. Я. Девирч.

ПЛАСТИКАЦИЯ ПЛАСТМАСС (plastication of plastics, Plastizierung von Kunststoffen, plastication des plastiques) — процесс превращения материала в расплав в ходе его переработки. П. п. связана с повышением темп-ры материала в результате подвода тепла к рабочим органам перерабатывающего оборудования от внешних нагревателей или вследствие выделения тепла при внешнем и внутреннем трении. Процесс осуществляют в таких режимах, чтобы в максимальной степени предотвратить разрушение полимера (сравни с *пластикацией каучуков*).

Пластикация м. б. самостоятельной стадией в переработке пластмасс (напр., в *литьевых машинах* существует специальный узел пластикации, т. наз. пластикактор) или осуществляться одновременно с др. технологич. процессами (напр., с гомогенизацией материала в зоне пластикации *экструдеров*). М. Л. Кербер.

ПЛАСТИКИ С ПОЛЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ, синтактические пены (sintactic foams, Kunststoffe mit Hohlkörper-Füllstoff, plastiques aux charges creux) — вид газонаполненных пластмасс, в к-рых полые наполнители равномерно распределены в полимерном связующем.

Виды полых наполнителей. В качестве полых наполнителей используются частицы сферич. формы диаметром 20—70 мкм с толщиной стенки ~ 1,5—3% диаметра, насыпной массой 0,2—0,5 г/см³ (такие частицы наз. микросферами, микробаллонами) или же сферы диаметром 10—40 мм (макросферы). Введение полых наполнителей позволяет получать более легкие пластики, чем с наполнителями, имеющими монолитные частицы (каолин, кварцевая мука, тальк и др.), а также способствует образованию более текучих композиций и получению пластиков с меньшими остаточными напряжениями в материале.

Полые сферич. наполнители м. б. полимерными, стекляными, из керамики и металлов. Наиболее часто используют наполнители из отвержденной феноло-формальдегидной смолы и стекла. Полые сферы из феноло-формальдегидных смол получают на дисковых распылительных сушилках. Композиция, состоящая из смолы (в виде р-ра, эмульсии или тонкоизмельченного порошка), в к-рую введены газообразователь, поверхностно-активное вещество и др. добавки, с помощью форсунок подвергается тонкодисперсному распылению и током горячего воздуха переносится в сушилку. Попадая в зону высоких темп-р, частички смолы плавятся и приобретают форму сферы. Одновременно с этим происходит разложение газообразователя с выделением продуктов, к-рые увеличивают размеры сферич. частицы, и нарастание вязкости расплавленной смолы вплоть до потери текучести в результате отверждения. Частицы наполнителя не должны иметь отверстий в оболочке. Это достигается подбором соответствующих газообразователей и др. добавок, а также выбором температурного режима.

Макросферы получают во вращающихся горизонтальных аппаратах, снабженных перемешивающими устройствами, путем нанесения связующего и порошкового наполнителя (напр., измельченного стекловолокна) на предварительно вспененные гранулы, напр. полистирола. Отверждение оболочки макросфер (связующего) и сплавление ее с вспененными гранулами проводят при повышенных темп-рах.

Сферич. частицы из стекла получают в вертикальных трубчатых печах, тепловой режим в к-рых поддерживается сжиганием газа или пропан-бутановой смеси.

Тонкодисперсную порошкообразную композицию на основе стекла и соединений, разлагающихся при темп-ре плавления стекла с образованием газообразных продуктов, распыляют в нижнюю часть камеры печи. Композиция плавится во взвешенном состоянии и в процессе плавления разлагается газообразователь и выделяется газ, к-рый раздувает оплавленные частицы стекла. Образующиеся полые сферич. частицы перемещаются горячими газами в верхнюю (холодную) зону печи и там охлаждаются. Для повышения химстойкости, темп-ры размягчения, а также для отделения частиц с низкой плавучестью сферы подвергают кислотной обработке с последующей отмывкой водой.

Получение пластиков. В качестве связующих для получения пластиков с полым наполнителем (П.) можно использовать практически любые полимерные связующие. Чаще всего применяют эпоксидные и полиэфирные смолы, реже феноло-формальдегидные и кремнийорганич. смолы, поливинилхлорид. К связующим предъявляется ряд технологич. требований: определенная вязкость, адгезия к сферам, способность отверждаться в больших блоках без значительного экзотермич. эффекта. Связующее должно иметь такую жизнеспособность при темп-ре переработки, к-рая позволяла бы провести процессы совмещения компонентов и формование полученной композиции; при этом легкий наполнитель не должен «всплывать» на поверхность изделия. Для придания специфич. свойств в состав П. вводят различные модифицирующие добавки (каучуки, антипирены, разбавители, красители).

В зависимости от соотношения связующего и полового наполнителя полуфабрикат П. может представлять собой вязкую жидкость (литьевой тип) или пасту (прессовочный тип). Получение полуфабрикатов обоих типов можно осуществить двумя способами. По первому способу компоненты смешивают под вакуумом в герметичной емкости для предотвращения проникновения воздуха в композицию. Полученную композицию заливают в формы (желательно под вакуумом) и отверждают в зависимости от типа связующего без подвода тепла извне или при повышенных (80—120 °С) темп-рах. Способ характеризуется высокой производительностью и применяется для изготовления больших отливок, а также для заливок крупногабаритных конструкций. В производстве полуфабрикатов по второму способу сферы загружают в герметичную форму и создают в ней разрежение, в результате чего под действием атмосферного давления промежутки между сферами заполняются связующим. Полученную композицию либо отверждают в той же форме, либо используют для формования изделий др. способами.

Для получения П. из полуфабриката литьевого типа можно использовать различные виды смесителей периодич. действия или заливочные установки непрерывного действия. Процесс смешения компонентов необходимо проводить так, чтобы равномерно распределить сферы в связующем и при этом не допустить их механич. разрушения.

Изделия из вязкотекучих композиций получают, заливая последние в негативные формы или напыляя композиции на поверхность оснастки с последующим отверждением.

Из пастообразных композиций изделия получают в прессформах под давлением 0,5—1,5 Мн/м² (5—15 кгс/см²) или в формах без применения давления. Загрузка материала и уплотнение его в последнем случае осуществляются шпателем. П., полученные таким образом, подвергаются любым видам механич. обработки (резка, сверление и др.), легко полируются.

Свойства и применение. П. имеют ряд преимуществ перед др. газонаполненными пластиками: у них самая большая уд. прочность, равномерная плотность по объему, отсутствие расклинивающих давлений при заливке,

Таблица 1. Характеристики пластиков литьевого типа с феноло-формальдегидными (пластики ЭДМ и СПБ) и стеклянными (пластики ЭДС, СПС) сферами

Показатель	Эпоксидные связующие		Полиэфирные связующие	
	ЭДМ	ЭДС	СПБ	СПС
Кажущаяся плотность, кг/м ³	600-750	600-750	600-750	600-750
Прочность, Мн/м ² (кгс/см ²) при сжатии	29-55 (290-550)	55-100 (550-1000)	18-25 (180-250)	40-55 (400-550)
при статич. изгибе	15-25 (150-250)	25-42 (250-420)	10-12 (100-120)	20-25 (200-250)
при растяжении	12-14 (120-140)	18-25 (180-250)	5-8 (50-80)	10-13 (100-130)
Модуль упругости при сжатии $E \cdot 10^{-3}$, Мн/м ² (кгс/см ²)	0,8-1,5 (8-15)	1,5-3 (15-30)	0,3-0,5 (3-5)	0,9-1,8 (9-18)
Ударная вязкость, кДж/м ² , или кгс·см/см ²	1-3	3-7	1-2	1-2
Тангенс угла диэлектрич. потерь при $5 \cdot 10^5$ гц	0,014-0,020	0,014-0,020	0,03-0,04	0,03-0,04
Диэлектрич. проницаемость	1,8-2,0	2,0-2,5	2,4	2,3-3,0
Электрич. прочность, кв/мм	10-8	11-13,8	12-13	10-13
Потери массы после выдержки в течение 150 ч, %				
при 200 °С	3,7	1,5	5,8	22,5
при 150 °С	1,8	0,4	3,6	3,9
при 100 °С	0,2	0	2,4	0,8
Линейная усадка за 150 ч, %				
при 100 °С	0	0	—	0,28
при 150 °С	0,5	0,6	—	0,80
при 200 °С	0,27	0,25	—	3,70

малая усадка; они способны находиться длительное время в контакте с жидкостями без заметного их поглощения. Недостаток П. — более высокая (в сравнении

Таблица 2. Характеристика пластиков прессовочного типа

Показатель	ЭДМ	ЭДС	СПБ
Кажущаяся плотность, кг/м ³	260-450	280-500	400-480
Прочность, Мн/м ² (кгс/см ²) при статич. изгибе	3,5-10 (35-100)	4-15 (40-150)	3-5 (30-50)
при сжатии	6-23 (60-230)	7-27 (70-270)	8-16 (80-160)
при растяжении	—	—	2-3 (20-30)
Модуль упругости при сжатии $E \cdot 10^{-3}$, Мн/м ² (кгс/см ²)	0,15-0,43 (1,5-4,3)	0,4-1,0 (4-10)	0,22-0,43 (2,2-4,3)
Ударная вязкость, кДж/м ² , или кгс·см/см ²	0,5-1,0	1,5-2,5	0,3-0,4

с др. пенопластами) кажущаяся плотность. Кроме того, их свойства в значительной мере определяются качеством полых сферич. наполнителей и характером их совмещения со связующим (равномерность распределения в полимере, отсутствие механич. разрушения сфер и др.).

Свойства П. приведены в табл. 1 и 2. Пластики всех типов, указанных в табл. 1, устойчивы к действию масел, топлив, нефтепродуктов (при обычных и повышенных темп-рах), не поражаются микроорганизмами, не подвергаются действию морского тумана; они обладают хорошей адгезией к металлам и стеклопластикам.

Все П. имеют высокую водостойкость как при атмо-

сферном, так и при достаточно высоких (табл. 3) давлениях. Особенно водостойки П. на основе эпоксидных связующих и стеклянных сфер (тип ЭДС). Ни один из известных пенопластов не может конкурировать с ними в этом отношении. Однако при длительной выдержке в воде прочность этих пластиков несколько снижается (см. табл. 3) вследствие ослабления адгезионной прочности на границе наполнитель — связующее.

Наиболее эффективным методом, позволяющим значительно снизить водопоглощение таких пластиков и т. обр. стабилизировать их прочностные характеристики в воде и влажной среде, является предварительная модификация поверхности наполнителя гидрофобно-адгезионными веществами (аппретами), к-рые усиливают взаимодействие на границе полимер — наполнитель. Табл. 4 дает представление о водостойкости пластиков типа ЭДС и ЭДС-А (наполнитель — микросферы с аппретированной поверхностью).

Водопоглощение в значительной степени зависит от размеров образцов. На практике используют блоки, имеющие большие размеры, для к-рых водопоглощение значительно меньше величин, приведенных в табл. 4. Сохранение прочности при сжатии после месячного пребывания под давлением 60 Мн/м² (600 кгс/см²) для пластиков типа ЭДС и ЭДС-А составляет 80 и 95% соответственно.

Из П. изготавливают глубоководные поплавки, буи и различные плавучие средства др. типа, а также системы для проведения подводных спасательных работ и подъема затонувших судов, замаски для ремонта гидротехнич. сооружений. Широко используются легкие прочные сэндвич-конструкции с «начинкой» из таких пластиков; кроме того, П. могут имитировать дерево и мрамор; из них изготавливают светоотражающие системы для маркировки дорог, абляционностойкие покрытия, тепло- и звукоизоляция и др.

Наиболее известны след. торговые названия П., выпускаемых в США: э к к о ф о у м з, э к к о с т о к, с т а й к а с т, э к к о ф л о у т.

Лит.: Ferrigno Т. Н., Rigid plastics foams, 2 ed., N. Y.—[a. o.], 1967.

См. также лит. при ст. Пенопласты. Т. В. Красникова.

ПЛАСТИФИКАТОРЫ (plasticizers, Weichmacher, plastifiants) — вещества, вводимые в полимеры с целью придания (или повышения) эластичности и (или) пластичности в условиях переработки и эксплуатации. П. облегчают диспергирование в полимерах сыпучих ингредиентов, снижают темп-ру переработки полимерных материалов; нек-рые П. придают полимерным материалам такие ценные свойства, как негорючесть, термо- и светостойкость.

Продукты, используемые в качестве П., должны обладать след. общими свойствами: 1) способностью совмещаться с полимером, т. е. образовывать с ним устойчивые композиции при введении достаточно больших количеств П.; 2) малой летучестью (низким парциаль-

Таблица 4. Водопоглощение (в % по массе) пластиков с полым наполнителем*

Давление, Мн/м ² (кгс/см ²)	ЭДС	ЭДС-А
0,1 (1)	1-1,2	0,4-0,6
20 (200)	1,5-2,5	0,8-1,2
40 (400)	2,8-3,2	1,2-1,4
50 (500)	4,0-5,6	1,5
60 (600)	8-10	Не более 2,5-3

* Продолжительность экспозиции в воде 30 сут (размер образцов 20×20×20 мм).

* Кажущаяся плотность 650 кг/м³; исходная прочность при сжатии 63 Мн/м² (630 кгс/см²); размер образцов 20×20×20 мм.

ным давлением), бесцветностью, отсутствием запаха; 3) способностью проявлять пластифицирующее действие не только при нормальной, но и при пониженной температуре; 4) химич. стойкостью, к-рая должна быть не ниже, чем у пластифицируемого полимера. Кроме того, П. не должны экстрагироваться из полимера маслами, растворителями, мылами, моющими средствами, а также ухудшать его диэлектрич. свойства. Естественно, что универсальных П., удовлетворяющих всем перечисленным выше требованиям, не существует. Свойства важнейших П. приведены в табл. 1.

Для применения в качестве П. предложено свыше 500 продуктов, однако промышленное значение имеют не более 100. Наиболее широко П. используют при переработке пластмасс (ок. 70% от общего объема производства П. — при переработке поливинилхлорида). Важную роль П. играют и в резиновой промышленности (несмотря на то, что высокоэластич. свойства каучуков проявляются в более широком температурном интервале, чем у пластиков, применение П. необходимо как для переработки каучуков в изделия, так и для придания последним нек-рых специфич. свойств). П. вводят также в лакокрасочные материалы (см. *Лаки и эмали*).

П. классифицируют обычно по их химич. природе (см. табл. 1) и по степени совместимости с полимером (табл. 2). По второму признаку П. делят на первичные и вторичные (обладающие соответственно хорошей или ограниченной совместимостью с полимером). Вторичные П. могут со временем выделяться («выпотевать») на поверхность полимерного материала в виде жидкости или кристаллич. образований. Совместимость зависит от строения и полярности полимера и П. Этот показатель м. б. определен визуально, по характеру диаграмм фазового равновесия системы полимер — пластификатор или др. методами. Деление П. на первичные и вторичные в известной мере условно, т. к. совместимость П. с полимером может существенно зависеть от темп-ры, давления, влажности воздуха, интенсивности солнечной радиации и др. факторов. Вторичные П. вводят в полимерные материалы, как правило, вместе с первичными. Они могут придавать материалам нек-рые специфич. свойства (напр., негорючесть, термостойкость) или служить дешевыми заменителями первичных П. Подробно о механизме действия П. см. *Пластификация*.

Пластификаторы для пластмасс. К числу важнейших П. относятся эфиры ароматич. и алифатич. карбоновых к-т, эфиры гликолей и монокарбоновых к-т, эфиры фосфорной к-ты, полиэфиры, эпоксициклические соединения.

Эфиры ароматических кислот. Основная группа промышленных П. — эфиры фталевой к-ты и алифатич. спиртов (фталаты). Производство этих П. в наиболее развитых капиталистич. странах составляет 65—85% от общего выпуска П. Фталаты отлично совмещаются со многими полимерами, относительно легко вводятся в композиции, обладают хорошей тепло- и светостойкостью и дешевле других П. эфирного типа. Основной универсальный П. — ди-(2-этилгексил)фталат. Композиции на основе поливинилхлорида, содержащие этот П., обладают высокими электроизоляционными свойствами, а также морозо-, тепло- и светостойкостью. Ди-(2-этилгексил)фталат применяют также для пластификации нитро- и этилцеллюлозы, ацетобутирата целлюлозы и др.

Фталаты изооктилового, изононилового, пздецилового спиртов и смеси спиртов C_7 — C_9 близки по свойствам к ди-(2-этилгексил)фталату. Фталаты синтетич. нормальных спиртов C_6 — C_{10} и C_8 — C_{10} придают поливинилхлоридным композициям лучшую морозостойкость, чем ди-(2-этилгексил)фталат. Низкая летучесть фталатов изододецилового и тридецилового спиртов

позволяет использовать их для приготовления термостойких композиций. Особенно ценными свойствами обладает бутилбензилфталат, к-рый широко применяют в производстве масло- и бензостойких полимерных материалов. Ди-(2-этилгексил)фталат, бутилбензилфталат, дициклогексилфталат нетоксичны и допущены к применению в изделиях пищевого и медицинского назначения.

Эфиры ароматич. поликарбоновых к-т (тримеллитовой и пиромеллитовой) обладают низкой летучестью, придают полимерам высокую теплоустойчивость и стойкость к окислению. Это обуславливает их применение при получении электроизоляционных материалов для кабельной пром-сти, эксплуатируемых при повышенных темп-рах.

Эфиры алифатических кислот. К этой группе П. относятся адипинаты, себацинаты, азеланнаты, а также стеараты и олеаты. Наибольшее значение имеют ди-(2-этилгексил)азеланнат и дибутилсебацинат, используемые гл. обр. в композициях, к-рые должны сохранять пластич. свойства при низких темп-рах. Применение себацинатов ограничивается их высокой стоимостью, а адипинатов — повышенной летучестью. Обычно эти П. используют в смеси с фталатами.

Эфиры стеариновой к-ты отличаются устойчивостью к термич. воздействию и к облучению. Основная область применения стеаратов и олеатов — пластификация производных целлюлозы. Пленки нитрата целлюлозы, пластифицированного бутилстеаратом, отличаются высокой прочностью, морозо- и водостойкостью; тетрагидрофурфурилолеат служит П. для триацетата целлюлозы.

Эфиры гликолей и монокарбоновых кислот. Среди этих П. наибольшее значение имеют эфиры триэтиленгликоля и алифатич. монокарбоновых к-т C_8 — C_9 , а также эфиры бензойной к-ты, применяемые для пластификации поливинилхлорида, поливинилбутираля и др. полимеров. Триэтиленгликольдикаприлат используют в производстве шахтных конвейерных лент; триэтиленгликоль-ди-(2-этилбутират) и триэтиленгликоль-ди-(2-этилгексоат) — для получения пленок поливинилбутираля, используемых в производстве триплекса.

Эфиры фосфорной кислоты. Среди П. этой группы наибольшее значение имеют трикрезил-, крезилдифенил-, трибутил- и три-(2-хлорэтил)фосфат. Фосфаты хорошо совмещаются с поливинилхлоридом, поливинилацетатом и большинством производных эфиров целлюлозы. Важнейшее свойство этих П., особенно три-(2-хлорэтил)фосфата — способность придавать композициям негорючесть. Арилфосфаты характеризуются, кроме того, низкой летучестью, хорошими антикоррозионными свойствами и стойкостью к экстракции маслами; недостаток композиций с этими П. — низкая морозостойкость. При получении композиций, к-рые должны обладать одновременно негорючестью и морозостойкостью, используют алкилфосфаты, напр. три-(2-этилгексил)фосфат. В алкиларифосфатах сочетаются лучшие свойства алкил- и арилфосфатов.

Полиэфиры. В качестве П. в пром-сти применяют низкомолекулярные (молекулярная масса ~ 2000) сложные полиэфиры, получаемые поликонденсацией дикарбоновых к-т (адипиновой, себациноной, азеланиновой, реже фталевой) с полиолами (диэтиленгликолем, 1,2-пропандиолом, 1,3-бутандиолом, 2,2-диметилпропандиолом) или перестерификацией низших эфиров дикарбоновых к-т полиолами.

Среди немодифицированных полиэфиров (т. е. содержащих свободные гидроксильные или карбоксильные группы) лучшей совместимостью с нитратом целлюлозы и поливинилхлоридом обладает эфир пропиленгликоля и себациноной к-ты. Модификация полиэфиров

Таблица 1. Физические свойства пластификаторов

Наименование пластификатора	Плотность при 25 °С, г/см ³	Показатель преломления n_D^{25}	Вязкость при 20 °С, мл·сек/м ² , или сПз	Частичное давление пара при 150 °С, мм рт.ст. ^а	Темп-ра вспышки, °С	Темп-ра кипения, °С/мм рт.ст. ^а	Темп-ра плавления, °С
Эфиры ароматических карбоновых кислот и алифатических спиртов							
Диметилфталат C ₁₀ H ₁₀ O ₄	1,190	1,514 ^б	16,3	12,5	146	282	0
Диэтилфталат C ₁₂ H ₁₄ O ₄	1,120 ^б	1,500 ^б	12,6 ^в	8,5	152—163	298	-4
Дибutilфталат C ₁₆ H ₂₂ O ₄	1,042— 1,049	1,492	19—23	1,0—1,2	175	340	-40
Бутилоктилфталат C ₂₀ H ₃₀ O ₄	0,991— 1,001 ^б	1,484	38	0,14	188	—	-50
Бутилизодецилфталат C ₂₂ H ₃₄ O ₄	0,995	1,486	—	—	193	220/5	-50
Дикаприлфталат C ₂₄ H ₃₈ O ₄	0,970	1,480 ^б	67	0,07	205	215—240/4	-60
Диалкилфталат-789 C ₂₄ H ₃₈ O ₄	0,975 ^б	—	70—80	0,05	200	—	—
Ди-(2-этилгексил)фталат C ₂₄ H ₃₈ O ₄	0,986 ^б	1,484	77—82	0,05—0,16	206	231/5	-46
Дионилфталат C ₂₂ H ₄₂ O ₄	0,980	1,487	113—123	—	—	413	—
Диизодецилфталат C ₂₈ H ₄₆ O ₄	0,954	1,483 ^б	113—123	0,015	232	255/1	-6
Дигридецилфталат C ₃₂ H ₅₈ O ₄	1,053 ^б	1,483	190 ^в	2,7·10 ⁻³	256	235/25	-37
Дидодецилфталат C ₃₂ H ₅₄ O ₄	0,950	1,482	297	—	226	—	-35
Бутилбензилфталат C ₁₉ H ₂₀ O ₄	1,111— 1,119	1,534— 1,538	55—65	0,16	199	370	—
Дициклогексилфталат C ₂₆ H ₂₆ O ₄	1,148 ^б	—	—	0,09	207	218/5	от 58 до 65
Триоктилтримеллитат C ₃₀ H ₅₇ O ₆	0,987	1,485	286	—	260	260/1	-46
Эфиры алифатических карбоновых кислот и алифатических спиртов							
Диизобутиладипинат C ₁₄ H ₂₆ O ₄	0,950	1,429	—	—	160	135—147/4	-20
Ди-(2-этилгексил)адипинат C ₁₂ H ₄₂ O ₄	0,9268 ^б	1,447 ^б	13—15	<0,15	196	214/5	-70
Диизооктиладипинат C ₂₂ H ₄₂ O ₄	0,922	1,445 ^б	—	0,13	200	220/4	-40
Октилдециладипинат	0,915	1,447	15—18	0,04	200—215	235/5	от -60 до -4
Диизодециладипинат C ₂₆ H ₅₀ O ₄	0,917	1,4495	24—30	0,02	236	245/5	-43
Бензилоттиладипинат C ₂₁ H ₃₂ O ₄	0,998	1,479	16—20	—	200	232—255/10	—
Ди-(2-этилгексил)азелаинат C ₂₆ H ₄₆ O ₄	0,915 ^б	—	17—22	—	231	237/5	-65
Ди-(2-этилбутил)азелаинат C ₂₁ H ₄₀ O ₄	0,934 ^б	1,4445	—	—	185	230/5	-76
Диизооктилазелаинат C ₂₅ H ₄₈ O ₄	0,918 ^б	1,445	20	—	213—219	225—244/4	-65
Диизобутилазелаинат C ₁₇ H ₃₂ O ₄	0,932	1,435	—	—	179	164—177/4	24
Дибutilсебаинат C ₁₈ H ₃₄ O ₄	0,934	1,442 ^б	7—11	0,60	180	344	-12
Диоктилсебаинат C ₂₆ H ₅₀ O ₄	0,912	1,450	18—24	2,8·10 ⁻⁶	215	248/4	-40
Бутилолеат C ₂₂ H ₄₂ O ₂	0,865	1,451 ^б	7,7 ^в	—	180	190—230/65	-10
Тетрагидрофурфурилолеат C ₂₃ H ₄₂ O ₃	0,922	1,462	17 ^в	0,19	210	210/5	—
Эфиры гликолей							
Триэтиленгликоль-ди-(2-этилбутират) C ₁₆ H ₃₄ O ₆	0,995 ^б	1,4404 ^б	11,5	0,41	197	196/5	-65
Триэтиленгликоль-ди-(2-этилгексоат) C ₂₂ H ₄₂ O ₆	0,968 ^б	1,444 ^б	16,1	<0,22	207	219/5	-65
Триацетат глицерина C ₆ H ₁₄ O ₆	1,160	1,429	16 ^в	—	133	260	-78
Этилфталилэтилгликолят C ₁₄ H ₁₆ O ₆	1,180	1,498	68 ^в	0,47	190	190/5	—
Бутилфталилбутилгликолят C ₁₈ H ₂₄ O ₆	1,097	1,490	65	0,10	199	219/5	—
Эфиры фосфорной кислоты							
Трибутилфосфат C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	0,975	1,4226 ^б	3,4 ^в	—	193	177/27	-80
Три-(2-этилгексил)фосфат C ₂₄ H ₅₁ O ₄ P	0,926 ^б	1,4434 ^б	13,8	0,23	210	220/5	-90
Трифенилфосфат C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P	1,201 ^д	1,552— 1,563	8,6 ^д	0,15	225	407	43
Крезилдифенилфосфат C ₁₆ H ₁₄ O ₄ P	1,208	1,560	39,5 ^в	0,08	232	390	-40
Трикрезилфосфат C ₂₁ H ₂₁ O ₄ P	1,165	1,555	110—120	0,04	276	265/5	-36
Алкиларилфосфат C ₂₂ H ₃₉ O ₄ P	0,990	1,475	—	—	195	230/5	-60
Полиэфиры							
Полидиэтиленгликольадипинат, модифицированный 2-этилгексильным спиртом	1,06 ^б	—	400—500 ^в	—	220	—	—
Полидиэтиленгликольадипинат, модифицированный каприловой кислотой	1,10	—	350—450	—	220	—	—
Полидиэтиленгликольсебаинат, модифицированный 2-этилгексильным спиртом	1,0235	—	80—120 ^г	—	212	—	—
Эпоксидированные соединения							
Алкилэпоксистеарат	0,899	1,454	35—40	—	265	240/2	-13,5
Эпоксидированное соевое масло	0,995	1,471	800—1000	—	320	—	—
2-Этилгексилэпокситаалат	0,922 ^б	1,451 ^б	49	—	235	—	—
Хлорированные соединения							
Хлорпарафины C ₂₃ H ₄₂ Cl ₆	1,16	—	—	—	—	—	—
» C ₂₃ H ₄₀ Cl ₈	1,24	—	—	—	—	—	—
» C ₂₃ H ₂₈ Cl ₁₀	1,63	—	—	—	—	—	—

^а 1 мм рт. ст. = 133,322 н/м², ^б При 20 °С. ^в При 25 °С. ^г При 50 °С. ^д При 60 °С.

Таблица 2. Совместимость нек-рых пластификаторов с полимерами при комнатной темп-ре и нормальном давлении (в мас. ч. на 100 мас. ч. полимера)

Пластификатор	Поли-винил-хлорид	Поли-винил-лиден-хлорид	Поли-винил-ацетат	Поли-стирол	Этил-целлю-лоза	Нит-рат-целлю-лозы	Ацетат-целлю-лозы	Ацето-бути-рат-целлю-лозы	Поли-амиды	Поли-эфирь	Эпок-сидные смолы	Алкид-ные смолы	Поли-урета-ны
Дибутылфталат	100	75	100	100	100	100	25	100	25	20	25	70	25
Ди-(2-этилгексил)фталат	100	25	1	50	100	100	1	50	25	20	1	25	25
Ди-(трифенил)фталат	100	10	1	100	100	100	1	50	20	15	1	25	25
Дициклогексилфталат	30	20	50	20	50	50	1	20	10	20	10	25	10
Бутилбензилфталат	100	75	100	100	100	100	10	100	25	20	25	50	25
Ди-(2-этилгексил)адипинат	100	15	1	100	100	35	1	25	25	1	1	50	15
Дизодециладипинат	50	10	1	25	100	35	1	50	25	1	1	25	15
Трифенилфосфат	20	20	80	20	30	75	35	50	10	10	10	50	10
Трикрезилфосфат	100	75	40	15	70	100	15	30	25	20	25	70	25
2-Этилгексилдифенилфосфат	100	75	50	50	100	100	20	80	25	20	25	70	25
Метилфталилэтилгликолят	20	75	100	30	75	100	100	100	1	5	25	70	25
Бутилфталилбутилгликолят	100	75	100	30	75	100	50	50	20	20	25	70	25
Эпоксидированное соевое масло	100	—	1	—	100	100	1	1	—	—	—	—	—
о,п-Диэтилтолуолсульфамид	40	50	100	20	60	80	90	50	50	10	50	25	20

(этерификация концевых групп высшим алифатич. спиртом или монокарбоновой к-той) позволяет улучшить их совместимость с поливинилхлоридом; в случае модификации спиртами совместимость возрастает с увеличением длины алкильного радикала концевой алкоксильной группы.

Полиэфирные П. обладают низкой летучестью, не экстрагируются растворителями и др. средами. Это обусловило их применение в качестве вторичных П. в производстве масло- и бензостойких изделий (шланги для бензина, трубопроводы для горючего, масло- и жиростойкие упаковочные материалы, нек-рые виды электроизоляции), деталей из поливинилхлорида, находящихся в контакте с др. полимерами (прокладки для холодильников, изоляция электрооборудования, обивка сидений в автомобилях и др.).

Эпоксидированные соединения. К П. этой группы относятся эпоксидированные растительные масла (напр., соевое) и эфиры жирных к-т таллового масла. Наиболее ценные свойства эпоксидированных П. — термо- и светостойкость, низкая летучесть, способность придавать композициям эластичность при низких темп-рах. Эти П. служат также стабилизаторами поливинилхлорида, т. к. реагируют с выделяющимся HCl, подавляя его каталитич. действие на разложение полимера, и образуют эффективные синергич. композиции с такими стабилизаторами, как соли бария и кадмия. Нек-рые эпоксидированные растительные масла допущены для применения в изделиях пищевого и медицинского назначения. Эпоксидированные соединения обычно применяют в качестве вторичных П. (3—8 мас. ч. на 100 мас. ч. полимера) в производстве электроизоляционных материалов, покрытий, упаковочных пленок, линолеума, плащей, детских игрушек, транспортных лент и др.

Пластификаторы для каучуков. Введение П. в каучуки облегчает их переработку, повышает пластичность резиновой смеси, способствует уменьшению разогрева при смешении и снижает опасность *повулканизации*. Благодаря введению П. снижается расход электроэнергии на смешение и последующую обработку резиновых смесей. Правильный выбор типа и количества П. позволяет существенно понизить твердость, гистерезисные потери и теплообразование при многократных деформациях резин. Иногда П. для каучуков условно делят на собственно пластификаторы и «м я г ч и т е л и». При этом к первым относят только те продукты, к-рые понижают темп-ру стеклования каучуков, т. е. улучшают морозостойкость резин, ко вторым — продукты, понижающие темп-ру текучести резиновых смесей, но не оказывающие на морозостойкость резин заметного влияния.

Общее содержание П. в резиновых смесях зависит от типа и количества применяемых ингредиентов, а также от химич. природы каучука и его исходной пластичности. Большинство П. применяют в количестве 2—10 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Для получения изделий со специфич. свойствами содержание П. может быть увеличено до 30 мас. ч. и более. Наряду с синтетич. продуктами (гл. обр. сложными эфирами) в качестве П. для каучуков широко применяют продукты переработки нефти, каменного угля, лесохимических материалов, а также растительные масла, жирные кислоты и др.

Продукты нефтепереработки — основные П., используемые в производстве шин и резино-технич. изделий. Наиболее широко применяют парафино-нафтеновые и ароматич. нефтяные масла, парафины, нефтеполимерные смолы (инден-алкилароматические и др.), асфальто-битумные продукты (рубрак), хлорированные парафиновые углеводороды и др. Эти П. ограничено совмещаются с каучуками (особенно с бутадиен-нитрильными) и характеризуются меньшей пластифицирующей активностью, чем эфирные П. Однако они облегчают переработку смесей и придают резиновым смесям и вулканизатам ряд ценных специфич. свойств. Напр., рубрак облегчает диспергирование сажи в резиновой смеси, улучшает монолитность, каркасность (способность сохранять форму) и влаго-стойкость изделий; хлорированные парафины повышают огнестойкость изделий; жидкие хлорпарафины (24% хлора) улучшают также морозостойкость резин, особенно на основе хлоропренового каучука.

Нефтяные масла часто вводят в синтетич. каучуки в процессе их получения. Применение таких маслосодержащих каучуков исключает в нек-рых случаях необходимость введения П. при изготовлении резиновых смесей (см. *Наполненные каучуки*). Нефтяные П. имеют небольшую стоимость, и поэтому их применение экономически более выгодно, чем использование эфирных П., особенно для неморозостойких изделий.

Сложные эфиры (фталаты, себацинаты, адипинаты и др.) хорошо совмещаются с большинством каучуков. Эти П. применяют гл. обр. в производстве морозостойких резиновых изделий. Использование сложных эфиров для др. целей нецелесообразно не только из-за их относительно высокой стоимости, но также и вследствие снижения при введении этих П. механич. свойств вулканизатов (прочности и модуля при растяжении, сопротивления раздиру).

Из числа продуктов переработки лесохимич. материалов наиболее широко применяют модифицированную (гидрированную) канифоль, сосновую смолу, из продуктов пере-

работки каменного угля — кумароно-инденовые смолы. Основное назначение этих П. — повышение клейкости резиновых смесей.

Растительные масла (льняное, сурепное) применяются для снижения усадки эбонитов при вулканизации. К наиболее важным П. этой группы относятся фактисы — продукты реакции растительных масел с серой, которые существенно облегчают процессы *экструзии* и *каландрования*, способствуют сохранению формы полуфабрикатов и готовых изделий.

Жирные кислоты (стеариновая, олеиновая) служат диспергаторами наполнителей и одновременно активаторами вулканизации.

Лит.: Тиниус К., Пластификаторы, пер. с нем., М.—Л., 1964; Вгуинс Р. Ф. [ed.], Plasticizer technology, v. 1, N. Y.—L., 1965; Doolittle A. K., The technology of solvents and plasticizers, N. Y.—L., 1954; Penn W. S., PVC technology, L., 1962; Encyclopedia of polymer science and technology, v. 10, N. Y.—[a. o.], 1969; Справочник резинщика. Материалы резинового производства, М., 1971.

А. И. Куценко, Л. М. Болотина, Т. В. Литвинова.

ПЛАСТИФИКАЦИЯ полимеров (plasticization, Plastifizierung, plastification).

Содержание:

Способы пластификации	627
Влияние пластификаторов на темп-ры стеклования и текучести полимеров	628
Влияние пластификаторов на механич. свойства полимеров	630
Влияние пластификаторов на диэлектрич. свойства полимеров	631
Структурная пластификация	632
Антипластификация	633

Пластификация — введение в полимеры веществ (*пластификаторов*), повышающих эластичность и (или) пластичность материала в условиях его эксплуатации и (или) переработки.

В обычных случаях непереносимое условие П. — термодинамич. совместимость пластификатора с полимером, т. е. образование истинного р-ра пластификатора в полимере.

Совместимость зависит от природы полимера и пластификатора и м. б. охарактеризована диаграммой фазового состояния компонентов системы в координатах состав — темп-ра, давлением *набухания* полимера в пластификаторе или относительным понижением упругости пара над системой полимер — пластификатор, характером изменения темп-ры стеклования полимера при П. и рядом др. методов (см. *Растворы, Совместимость*). На практике широко применяют как хорошо совместимые, так и ограниченно совместимые с полимером пластификаторы, часто в смеси друг с другом. Если количество введенного пластификатора превышает концентрацию, соответствующую равновесному пределу его совместимости с полимером, избыток пластификатора может выделиться из системы при переработке, хранении и эксплуатации материала.

В специальных случаях эффект пластифицирования м. б. достигнут введением очень небольших количеств веществ, не способных равномерно распределяться в объеме полимера. В этом случае изменение механических и термомеханич. свойств происходит, по-видимому, благодаря воздействию пластификатора на границы раздела между относительно крупными элементами *надмолекулярной структуры* (структурная пластификация).

Способы пластификации. Свойства системы полимер — пластификатор могут зависеть от способа П. Эти способы можно классифицировать след. образом: 1) растворение полимера в р-ре пластификатора (производство *пленок полимерных*, изготовление *кожи искусственной* и *лакокрасочных материалов*); 2) сорбция пластификатора полимером или полимерным материалом из эмульсий или р-ров пластификатора (П. про-

изводных целлюлозы, поливинилхлорида, полиамидов и др.); 3) добавление пластификатора к мономерам перед их полимеризацией или поликонденсацией (П. феноло-формальдегидных и мочевино-формальдегидных полимеров, полиэфиров и др.); 4) введение пластификатора в эмульсию полимера перед его переработкой (П. поливинилхлорида и др.); 5) непосредственная переработка полимера с пластификатором (производство изделий из нитрата целлюлозы, пластизолей — см. *Пасты полимерные*, и др.).

Влияние пластификаторов на температуры стеклования и текучести полимеров. Введение пластификаторов существенно изменяет весь комплекс свойств полимера. Большое значение с практической и теоретич. точки зрения имеет понижение темп-ры стеклования T_c и темп-ры текучести полимера T_T . Снижение T_c при введении пластификаторов позволяет расширить температурную область *высокоэластического состояния* полимеров, т. е. повысить их *морозостойкость*. Понижение T_T и вязкости полимерных расплавов позволяет существенно облегчить переработку полимеров. Большое технологич. значение понижение T_c и T_T имеет для переработки таких полимеров, у к-рых эти характеристики лежат вблизи или даже выше темп-ры их химич. разложения.

При П. полярных полимеров полярными пластификаторами, как показал С. Н. Журков, снижение T_c пропорционально числу молекул пластификатора n , сорбированных полярными группами полимерной цепи:

$$\Delta T_c = k(c/M) = kn$$

где k — коэффициент, не зависящий от природы пластификатора, c — концентрация пластификатора, M — его мол. масса. В этом случае механизм П. сводится к экранированию молекулами пластификатора активных (полярных) групп полимерной цепи, к-рые осуществляют взаимодействие и определяют T_c полимера до введения пластифицирующих компонентов. Это ур-ние достаточно строго соблюдается лишь для полярных низкомолекулярных веществ довольно простого строения при сравнительно небольшой их концентрации в полимере.

В соответствии с правилом Каргина — Малинского эффективность П. неполярных и слабополярных полимеров зависит от объемной доли пластификатора φ . Введение равных объемов различных пластификаторов понижает T_c полимера на одну и ту же величину. Это правило выражается соотношением:

$$\Delta T_c = k\varphi$$

где k — коэффициент, не зависящий от природы пластификатора. Правило выведено из предположения о том, что основную роль при П. играет не ослабление межмолекулярного взаимодействия, а чисто геометрич. эффект уменьшения пространственных затруднений при перемещении сегментов макромолекул.

Приведенные выше ур-ния справедливы лишь для двух предельных случаев П.

На основании теории свободного объема предложено ур-ние, связывающее T_c системы с темп-рами стеклования чистого полимера и пластификатора (свободный объем — разность между уд. объемами вещества при данной темп-ре и абсолютном нуле). Как правило, введение в полимеры пластификаторов существенно повышает свободный объем системы.

Исходя из того, что все полимерные системы при T_c характеризуются практически одинаковым значением относительного свободного объема (отношение свободного объема к удельному при данной темп-ре), а свободный объем р-ра является суммой свободных объемов компонентов, выведено след. соотношение:

$$T_c = \frac{\alpha_n \varphi_2 T_{cn} + \alpha_p (1 - \varphi_2) T_{cp}}{\alpha_n \varphi_2 + \alpha_p (1 - \varphi_2)}$$

где $T_{сп}$ и $T_{ср}$ — темп-ры стеклования соответственно полимера и растворителя (пластификатора), $\alpha_{п}$ и $\alpha_{р}$ — коэфф. объемного расширения соответственно полимера и пластификатора; Φ_2 — объемная доля полимера в системе.

Согласно этому ур-нию, при прочих равных условиях снижение T_c тем больше, чем ниже темп-ра стеклования пластификатора.

Взаимодействие пластификатора с полимером учитывается в теории П., предложенной Г. Канигом и также основанной на теории свободного объема. В этом случае ур-ние для понижения T_c имеет вид:

$$\Delta T_c = T_{сп} - T_c = k_1 \frac{T_c}{V_p} + k_2 (A_{пп} - A_{пр}) + k_3 (A_{пп} - A_{рр})$$

где T_c и $T_{сп}$ — темп-ры стеклования пластифицированной системы и полимера соответственно; V_p — свободный объем пластификатора; $A_{пп}$, $A_{пр}$, $A_{рр}$ — величины, характеризующие термодинамич. сродство между молекулами полимера, полимера и пластификатора и молекулами пластификатора соответственно; k_1, k_2, k_3 — коэффициенты, зависящие от состава р-ра и свободных объемов компонентов. Из ур-ния, в частности, следует, что эффективность пластификатора (оцениваемая величиной $T_{сп} - T_c$) тем больше, чем меньше свободный объем самого пластификатора V_p , т. е. чем меньше размеры его молекул. Кроме того, эффективность пластификатора тем больше, чем больше разности $A_{пп} - A_{пр}$ и $A_{пп} - A_{рр}$, т. е. чем более резко различается сродство между молекулами полимера и пластификатора. Это означает, что хорошим пластификатором м. б. вещество, плохо совмещающееся с полимером.

Большое влияние на T_c оказывают конфигурация и конформация молекул пластификатора. При прочих равных условиях значительно эффективнее пластификаторы с гибкими молекулами, способные принимать различные конформации. В гомологич. рядах пластификаторов, когда гибкость молекул постоянна, пластифицирующее действие понижается с увеличением мол. массы пластификатора.

Все приведенные выше закономерности справедливы лишь в том случае, если полимер и пластификатор совместимы друг с другом. При содержании пластификатора, большем его предела совместимости с полимером, T_c не зависит от концентрации пластификатора. Так, напр., чем длиннее алкильный радикал в молекуле эфира фталевой к-ты и чем в меньшей степени последний совместим с ацетатом целлюлозы, тем при меньших его концентрациях происходит

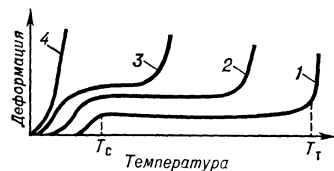


Рис. 1. Схематич. изображение изменений темп-ры переходов пластифицированного жесткоцепного полимера: 1 — чистый полимер; 2 и 3 — пластифицированные полимеры (концентрация пластификатора для кривой 3 выше); 4 — р-р полимера в пластификаторе. T_c и T_t показаны только для кривой 1.

отклонение от прямолинейной зависимости в координатах T_c — концентрация пластификатора. При П. понижаются как T_c , так и T_t , определенная термомеханич. методом. При этом для жесткоцепных полимеров протяженность области высокоэластич. состояния уменьшается непрерывно по мере увеличения содержания пластификатора (рис. 1).

Из рис. 1 следует, что при повышении содержания пластификатора разность $T_t - T_c$ может стать равной 0. Такая система не обладает высокоэластич. свойствами выше T_c и сразу переходит в вязкотекучее состояние. Т. о., введение больших количеств пластификатора может существенно снизить эксплуатационные харак-

теристики материала, используемого в высокоэластич. состоянии.

Для жесткоцепных полимеров высокоэластич. состояние может не проявляться совсем или проявляться очень слабо. В этом случае пластификатор переводит полимер из стеклообразного состояния в вязкотекучее. В нек-рых случаях разность $T_t - T_c$ может оставаться неизменной или даже увеличиваться при введении относительно небольших количеств (до 20—30%) пласт-

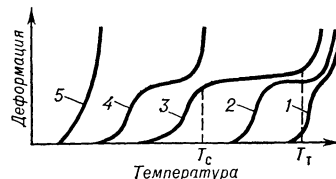


Рис. 2. Схематич. изображение изменений темп-ры переходов пластифицированного жесткоцепного полимера: 1 — чистый полимер; 2, 3 и 4 — пластифицированные полимеры (в порядке возрастания концентрации пластификатора); 5 — р-р полимера в пластификаторе. T_c и T_t показаны только для кривой 3.

тификатора (рис. 2). Для полярных полимеров сложного строения процесс стеклования может обуславливаться потерей подвижности одних групп атомов, а потеря текучести — взаимодействием др. полярных групп. Поэтому для П. таких систем можно использовать смеси пластификаторов различных типов, одни из к-рых влияют на положение области стеклования, другие — на положение области текучести.

Темп-ра стеклования кристаллич. полимера при П. снижается совершенно аналогично тому, как это наблюдается для аморфных полимеров. Пластификатор располагается в аморфных областях кристаллич. полимера. Понижение темп-ры плавления $T_{пл}$ в таких системах обусловлено изменением термодинамич. условий растворения кристаллич. областей. $T_{пл}$ кристаллич. полимеров (а также T_t , близкая к $T_{пл}$) снижается, но значительно меньше, чем T_c . Температурный интервал между $T_{пл}$ и T_c расширяется по мере увеличения концентрации пластификатора.

Влияние пластификаторов на механические свойства полимеров. В результате П. возрастает способность материала к большому высокоэластическим и вынужденно высокоэластич. деформациям. Модуль упругости, прочность и долговечность полимера при П. непрерывно снижаются с увеличением концентрации пластификатора. Однако в ряде случаев прочность повышается при введении небольших количеств пластификатора. Это характерно для полимеров при темп-рах как выше, так и ниже T_c . Для эластомеров нек-рое повышение прочности наблюдается одновременно с повышением удлинения при разрыве и предположительно связано с облегчением ориентации макромолекул при растяжении. О механизме повышения прочности полимеров при темп-рах ниже T_c см. раздел «Антипластификация» (стр. 633).

Понижение прочности в присутствии пластификатора сказывается на положении темп-ры хрупкости $T_{хр}$, определяемой точкой пересечения кривой зависимости предела вынужденной высокоэластичности и хрупкой прочности от темп-ры.

При пластификации $T_{хр}$ изменяется очень мало, и раз-

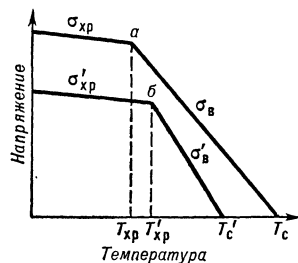


Рис. 3. Влияние пластификаторов на повышение темп-ры хрупкости: а — непластифицированный полимер; б — пластифицированный полимер.

ность $T_c - T_{хр}$ уменьшается по мере увеличения содержания пластификатора. В нек-рых случаях $T_{хр}$ может даже несколько повышаться (рис. 3). Значитель-

ное снижение $T_{хр}$ м. б. достигнуто лишь введением больших количеств пластификатора, т. е. ценой значительного уменьшения теплостойкости и прочности полимера.

П. кристаллич. полимеров приводит, как уже отмечалось, к понижению их T_c без существенного изменения $T_{пл}$, т. е. интервал их нехрупкого поведения расширяется по мере увеличения концентрации пластификатора (для ряда кристаллич. полимеров, напр. полистирола и полипропилена, T_c близка к $T_{хр}$). Однако специфич. особенностью П. кристаллич. полимеров, находящихся при темп-рах выше T_c , является уменьшение прочности и удлинения при разрыве по сравнению с исходным полимером, находящимся в том же состоянии, т. е. при темп-рах, равноудаленных от темп-ры стеклования системы полимер—пластификатор. Это м. б. связано как с образованием более крупных надмолекулярных структур при кристаллизации полимера в присутствии пластификатора, так и с уменьшением степени ориентации пластифицированных образцов по сравнению с исходным при одинаковых степенях растяжения.

В результате П. уменьшаются времена релаксации полимера. Для пластифицированных полимеров, как и для непластифицированных, функция a_T , представляющая собой отношение времен релаксации при данной темп-ре T и темп-ре приведения T_s , следует ур-нию Вильямса — Лэндела — Ферри (см. *Суперпозиции принцип температурно-временной*):

$$\lg a_T = -C_1 \frac{T - T_s}{C_2 + (T - T_s)}$$

где C_1 и C_2 — эмпирич. константы; T_s лежит примерно на $50 \pm 4^\circ\text{C}$ выше T_c полимера. В приближении, соответствующем этому ур-нию, влияние пластификаторов на температурную зависимость времен релаксации связано с его влиянием на T_s , к-рое, в свою очередь, приближенно соответствует влиянию на T_c полимера. Для пластифицированного полимера, у к-рого T_c понизилась на нек-рую величину, T_s понизится приблизительно на эту же величину, и температурная зависимость времен его релаксации будет выражена менее резко, чем для чистого полимера, если обе системы сравниваются при одной и той же темп-ре, превышающей T_c каждой из них.

При П. изменяются потери на внутреннее трение при динамич. испытаниях полимеров. Максимум тангенса угла механ. потерь при фиксированной частоте испытаний смещается в сторону низких темп-р по мере увеличения концентрации пластификатора. Потери на внутреннее трение при динамич. испытаниях каучуков при введении пластификаторов сначала уменьшаются резко, а при достижении определенной концентрации пластификатора — незначительно.

Сопротивление утомлению при динамич. испытаниях зависит как от величины потерь энергии на внутреннее трение, так и от прочности вулканизатов.

Прочность вулканизатов, как уже отмечалось, уменьшается при введении больших количеств пластификатора. Наложение этих двух эффектов приводит к тому, что сопротивление утомлению каучуков при повышении концентрации пластификатора сначала увеличивается, а затем, пройдя через максимум, уменьшается.

Влияние пластификаторов на диэлектрические свойства полимеров. Как правило, введение в полимер пластификаторов ухудшает диэлектрич. характеристики полимеров. При П. максимум тангенса угла диэлектрич. потерь смещается в сторону более низких темп-р. Значения тангенса угла диэлектрич. потерь и диэлектрич. проницаемости тем выше, чем более полярна молекула пластификатора. Введение пластификаторов, особенно полярных, понижает уд. электр. сопротив-

ление полимера, что связано, с одной стороны, с повышением подвижности уже имеющихся в полимере носителей электр. зарядов, а с другой — с увеличением числа носителей. Наконец, П. снижает электр. прочность полимеров.

Структурная пластификация. В нек-рых случаях существенное изменение свойств полимера достигается введением небольших количеств пластификатора. Так, при введении всего 0,05% (по массе) касторового масла темп-ра размягчения нитрата целлюлозы снижается на 80°C (рис. 4). Введение небольших количеств (до 1%) нек-рых пластификаторов в полимеры, находящиеся как в стеклообразном, так и в высокоэластическом со-

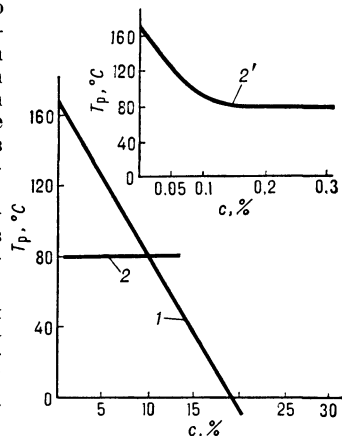


Рис. 4. Зависимость темп-ры размягчения T_p нитрата целлюлозы от типа и концентрации c пластификатора: 1 — дибутилфталат; 2 — касторовое масло; 2' — начальный участок кривой 2.

стоянии, приводит к существенному улучшению их усталостных свойств (см. таблицу).

Изменение свойств резин на основе хлоропренового каучука в результате структурной пластификации

Компоненты системы	Сопротивление разрыву, % к исходному	Относительное удлинение, % к исходному	Утомление, тыс. циклов
Резина на основе хлоропренового каучука	100	100	25
То же с добавкой 0,1% кремнийорганич. жидкости	136	—	360
То же с добавкой 0,1% масла*	124	107	360
Резина с наполнителем (30% сажи)	100	100	37
То же с добавкой 0,1% кремнийорганич. жидкости	120	—	83
То же с добавкой 0,1% масла*	116	106	720

* Продукт дегполимеризации политрифторхлорэтилена.

В присутствии небольших количеств (до 1%) нек-рых веществ на кривых зависимости индекса расплава полиэтилена от содержания добавки наблюдается максимум. При введении в полипропилен десятых долей процента

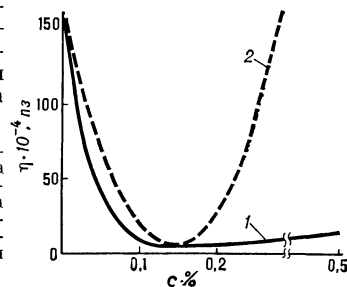


Рис. 5. Зависимость эффективной вязкости η расплава полипропилена при постоянном напряжении сдвига ($1 \cdot 10^6$ дин/см²) от содержания c полиэтилсилоксановой жидкости № 5 (1) и № 3 (2).

полиэтилсилоксановой жидкости вязкость расплава полимера уменьшается в десять раз (рис. 5).

Согласно теории и многим экспериментальным данным, введение пластификатора в количестве до 1% не должно приводить к существенному изменению свойств полимера (напр., T_c , вязкости расплава). Поэтому «аномальное» влияние малых добавок нек-рых пластификаторов рассматривается с точки зрения современ-

ных представлений о надмолекулярной структуре. Предполагается, что механизм этого явления состоит в распределении добавки между надмолекулярными образованиями, ослаблении связи между ними и повышении их подвижности. П. малыми добавками наз. структурной. Как правило, для эффективной структурной П. используются вещества, имеющие небольшое термодинамич. сродство к полимеру. Очень часто пластификаторы, совмещающиеся с полимером, действуют по механизму структурной П. лишь при малых концентрациях. Следствие этого — появление экстремумов на кривых зависимости ряда свойств полимера от концентрации пластификатора.

Антипластификация. При введении в полимер, находящийся в стеклообразном состоянии, относительно небольших количеств нек-рых веществ его модуль упругости (а иногда и прочность) может возрастать. При этом удлинении при разрыве и ударная вязкость, как правило, уменьшаются. Такое изменение механич. свойств полимера противоположно изменению, наблюдаемому при П., поэтому этот эффект наз. антипластификацией. Возрастание модуля упругости и прочности при постоянных темп-ре и скорости растяжения происходит лишь до определенной концентрации введенного вещества, дальнейшее увеличение содержания добавки приводит, как и при П., к уменьшению значений этих характеристик. Один из отличительных признаков антипластификаторов — способность уменьшать или полностью подавлять молекулярную подвижность, связанную со вторичным релаксационным переходом ниже T_c . При антипластификации T_c понижается. В нек-рых случаях это понижение заметно меньше, чем при П.

Антипластификация свойственна жесткоцепным полярным полимерам (поликарбонаты, гетероцепные полиэфир, триацетат целлюлозы и др.). Наиболее эффективные антипластификаторы — совместимые с полимером вещества, содержащие полярные атомы (напр., хлор, азот, кислород, серу) и имеющие высокую T_c .

По-видимому, характер действия полярного вещества на полярный полимер зависит от того, в каком физич. состоянии находится система полимер—добавка. Установлено, что увеличение концентрации ряда вводимых в поливинилхлорид добавок приводит к увеличению скорости звука и динамич. модуля, если система полимер — добавка находится ниже T_c , и к уменьшению этих характеристик, если система находится выше T_c .

Предполагается, что антипластификация — результат влияния нескольких эффектов, к числу к-рых относятся уменьшение свободного объема полимера, усиление взаимодействия между полярными группами полимера и антипластификатора и повышение жесткости полимера вследствие введения в полимер жестких молекул антипластификатора.

Лит.: Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, 2 изд., М., 1967; Тагер А. А., Физико-химия полимеров, 2 изд., М., 1968; Фери Дж., Вязкоупругие свойства полимеров, М., 1963; Тинус К., Пластификаторы, М. — Л., 1964; Перенечко И. И., Акустические методы исследования полимеров, М., 1973; Козлов П. В., Журн. ВХО, 9, № 6, 660 (1964); Натов М. А., Джагарова Е. Хр., Высокомол. соед., 8, № 10, 1841 (1966); Андрианова Г. П., Бакаев Н. Ф., Козлов П. В., Высокомол. соед., 8, № 2, 266 (1971).

П. В. Козлов, А. В. Ефимов.

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ, пластмассы, пластики (plastics, Plaste, matières plastiques) — материалы, основу к-рых составляют полимеры, находящиеся в период формирования изделий в вязкотекучем или высокоэластич. состоянии, а при эксплуатации — в стеклообразном или кристаллич. состоянии. В зависимости от характера процессов, сопутствующих формированию изделий, П. м. делят на термопласты

и реактопласты. К числу реактопластов относят материалы, переработка к-рых в изделия сопровождается химич. реакциями образования трехмерного полимера — *отверждением*; при этом пластик необратимо утрачивает способность переходить в вязкотекучее состояние. При формировании изделий из термопластов не происходит отверждения, и материал в изделии сохраняет способность переходить в вязкотекучее состояние.

Состав пластмасс. П. м. обычно состоят из нескольких взаимно совмещающихся и несомещающихся компонентов. При этом, помимо полимера, в состав П. м. могут входить наполнители (см. *Наполнители пластмасс*), пластификаторы, стабилизаторы, красители и др. Обо всех возможных компонентах П. м. см. *Ингредиенты полимерных материалов*.

П. м. могут быть однофазными (гомогенными) или многофазными (гетерогенными, композиционными) материалами. В гомогенных пластиках полимер является основным компонентом, определяющим свойства материала. Остальные компоненты растворены в полимере.

В гетерогенных пластиках полимер выполняет функцию дисперсионной среды (связующего) по отношению к диспергированным в нем компонентам, составляющим самостоятельные фазы. Для распределения внешнего воздействия на компоненты гетерогенного пластика необходимо обеспечить прочное сцепление на границе контакта связующего с частицами наполнителя, достигаемое адсорбцией, химич. реакцией связующего с поверхностью наполнителя. Чем большая доля связующего находится в сфере влияния поверхности наполнителя, тем резче изменяются свойства материала: понижается ползучесть, возрастает темп-ра стеклования, изменяются степень кристалличности и морфология кристаллов, скорость и степень отверждения, повышается вязкость расплава. См. также *Наполнение*.

Типы наполненных пластмасс. Наполнитель в П. м. может быть в газовой или конденсированной фазе. В последнем случае его модуль упругости м. б. ниже (низкомодульные наполнители) или выше (высокомодульные наполнители) модуля упругости связующего.

К числу газонаполненных пластиков относятся пенопласты и поропласты. Такие П. м. — наиболее легкие из всех пластиков; их кажущаяся плотность составляет обычно от 0,02 до 0,8 г/см³. В пенопластах газовые пузырьки изолированы друг от друга пленкой связующего. Это придает таким материалам высокие электроизоляционные свойства (диэлектрич. проницаемость 1,1—1,3, тангенс угла диэлектрич. потерь 2,4·10⁻³—3,0·10⁻³), плавучесть, высокие звуко- и теплоизоляционные характеристики. Так, коэфф. теплопроводности для них составят ок. 4,7·10⁻² вт/(м·К) [ок. 4·10⁻² ккал/(м·ч·°C)]. Поропласты пронизаны сквозными каналами и, в зависимости от их диаметра, избирательно проницаемы для частиц различных размеров. См. также *Пенопласты, Пористые необоменнные смолы*.

Низкомодульные наполнители (их иногда называют эластификаторами), в качестве к-рых обычно используют *эластомеры*, не понижая теплостойкости и твердости полимера, придают материалу повышенную устойчивость к знакопеременным и ударным нагрузкам, предотвращают прорастание микротрещин в связующем. Так, ударная вязкость полистирола после эластификации возрастает с 15 до 80 кдж/м², или кгс·см/см². Однако коэфф. термич. расширения эластифицированных П. м. выше, а деформационная устойчивость несколько ниже, чем монолитных связующих.

Эластификатор диспергируют в связующем в виде частиц размером 0,2—10 мкм. Это достигается полимеризацией мономера на поверхности частиц синтетич. латексов, отверждением олигомера, в к-ром диспергирован эластомер, механич. перетиранием смеси жест-

коцепного полимера с эластомером. Наполнение должно сопровождаться образованием блок- или привитого сополимера на границе раздела частиц эластификатора со связующим. Это обеспечивает кооперативную реакцию связующего и эластификатора на внешнее воздействие в условиях эксплуатации материала.

Чем выше модуль упругости наполнителя и степень наполнения материала, тем выше деформационная устойчивость наполненного пластика. Однако введение высокомодульных наполнителей в подавляющем большинстве случаев способствует возникновению остаточных напряжений в связующем, а следовательно, понижению прочности и монолитности полимерной фазы.

Свойства пластиков с твердым наполнителем определяются степенью наполнения, типом наполнителя и связующего, прочностью сцепления на границе контакта, толщиной пограничного слоя, формой, размером и взаимным расположением частиц наполнителя.

Пластики с частицами наполнителя малых размеров, равномерно распределенными по материалу, характеризуются изотропией свойств, оптимум к-рых достигается при степени наполнения, обеспечивающей адсорбцию всего объема связующего поверхностью частиц наполнителя. При повышении температуры и давления часть связующего десорбируется с поверхности наполнителя, благодаря чему материал можно формовать в изделия сложных форм с хрупкими армирующими элементами. Мелкие частицы наполнителя, в зависимости от их природы, до различных пределов повышают модуль упругости изделия, его твердость, прочность при нагружении, придают ему фрикционные или антифрикционные качества (см. *Антифрикционные полимерные материалы*, *Фрикционные полимерные материалы*), теплоизоляционные, теплопроводящие или электропроводящие свойства (см. *Диэлектрические свойства*, *Электропроводные полимерные материалы*, *Металлонаполненные пластики*).

Для получения пластиков низкой плотности применяют наполнители в виде полых частиц. Такие материалы (иногда называемые синтактическими пенами) обладают хорошими звуко- и теплоизоляционными свойствами (см. *Пластики с полым наполнителем*).

Применение в качестве наполнителей природных и синтетических органич. волокон, стеклянных, кварцевых, углеродных, борных, асбестовых, хотя и ограничивает выбор методов формирования и затрудняет изготовление изделий сложной конфигурации, но резко повышает прочность материала (см. *Армированные пластики*). Упрочняющая роль волокон (диаметром 3—12 мкм) в *волокнистых* и *органоволокнистых*, *стекловолокнистых*, *асбоволокнистых*, карбоволокнистых (см. *Углеродпласты*) проявляется уже при длине волокна в 2—4 м. С увеличением длины волокон прочность возрастает благодаря взаимному их переплетению и понижению напряжений в связующем (в случае высокомодульного наполнителя), локализованных по концам волокон.

В тех случаях, когда это допускается формой изделия, волокна скрепляют между собой в нити и в ткани различного плетения. П. м., наполненные тканью (*текстолиты*), принадлежат к числу слоистых пластиков, отличающихся анизотропией свойств, в частности высокой прочностью вдоль слоев наполнителя и низкой в перпендикулярном направлении. Этот недостаток слоистых пластиков отчасти устраняется применением т. наз. объемнотканых тканей, в к-рых полотно переплетены между собой в перпендикулярном направлении. Связующее заполняет неплотности переплетений, и, отвержаясь, фиксирует форму, приданную заготовке из наполнителя (см. *Стеклопластики*).

В изделиях несложных форм, и особенно в полых телах вращения, волокна-наполнители укладывают по

направлению действия внешних сил. Прочность таких пластиков в заданном направлении определяется в основном прочностью волокон; связующее лишь фиксирует форму изделия и равномерно распределяет нагрузку по волокнам. Модуль упругости и прочность при растяжении изделия вдоль расположения волокон зависят от степени наполнения. Эти показатели соответственно достигают: для стекловолокон — 50 и 1,9 Гн/м² (5000 и 190 кгс/мм²), для карбоволокон — 250 и 1,2 Гн/м² (25 000 и 120 кгс/мм²), для борволокон — 275 и 1,4 Гн/м² (27 500 и 140 кгс/мм²).

Для панельных конструкций удобно использовать слоистые пластики с наполнителем из древесного шпона или бумаги, в том числе из синтетич. волокна (см. *Древесно-слоистые пластики*, *Гетинакс*, *Оранозетинакс*). Значительное понижение массы панелей при сохранении жесткости достигается применением материалов трехслойной, или сэндвичевой, конструкции, в к-рых *сотовласты* защищены тонкими листами обшивки из слоистого пластика.

Основные виды термопластов и особенности их свойств. Среди термопластов наиболее разнообразно применение материалов из полиэтилена, поливинилхлорида и полистирола, преимущественно в виде гомогенных или эластифицированных материалов, реже газонаполненных и наполненных минеральными порошками или короткими стеклянными, углеродными либо синтетическими органич. волокнами.

Пластики на основе полиэтилена легко формуются и свариваются в изделия сложных форм, они устойчивы к ударным и вибрационным нагрузкам (ударная вязкость 100—120 кДж/м², или кгс·см/см²), химически стойки, отличаются высокими электроизоляционными свойствами (диэлектрич. проницаемость 2,1—2,3) и низкой плотностью. П. м. с особенно удачным сочетанием свойств получаются при наполнении полиэтилена коротким (до 3 мм) стекловолокном. При степени наполнения 20% прочность при растяжении возрастает в 2,5 раза, при изгибе — в 2 раза, ударная вязкость — в 4 раза и теплостойкость — в 2,2 раза.

Жесткий пластик на основе поливинилхлорида — *винилласт*, в том числе эластифицированный (ударопрочный), формируется значительно труднее полиэтиленовых пластиков, но прочность его к статич. нагрузкам много выше [напр., прочность при растяжении 60 Мн/м² (600 кгс/см²) по сравнению с 15 Мн/м² (150 кгс/см²)], ползучесть ниже и твердость выше. Наиболее широкое применение находит эластифицированный поливинилхлорид — *пластикат*. Он легко формируется и надежно сваривается, а требуемое сочетание в нем прочности, деформационной устойчивости и теплостойкости достигается изменением количества пластификатора и твердого наполнителя. См. также *Поливинилхлоридные пластмассы*.

Пластики на основе полистирола формуются много легче, чем из винилласта, их диэлектрич. свойства близки к свойствам полиэтиленовых П. м., они оптически прозрачны и по прочности к статич. нагрузкам мало уступают винилласту, но более хрупки, менее устойчивы к действию растворителей и горючи. Низкая ударная вязкость (10—12 кДж/м², или кг·см/см²) и разрушение вследствие быстрого прорастания микротрещин устраняются при наполнении полистирольных пластиков полимерами или сополимерами с темп-рой стеклования ниже —40 °С. Эластифицированный (ударопрочный) полистирол наиболее высокого качества получают полимеризацией стирола на частицах латекса из сополимеров бутадиена со стиролом или с акрилонитрилом. Материал, названный АБС (см. *Стирола сополимеры*), содержит около 15% гель-фракции, состоящей из блок- и привитых сополимеров полистирола и указанного сополимера бутадиена, эластифицирую-

щего эластомера и полистирола, создающего жесткую матрицу. Морозостойкость материала ограничивает темп-ра стеклования эластомера, теплостойкость — темп-ра стеклования полистирола.

Теплостойкость перечисленных термопластов (ненаполненных) лежит в пределах 60—80 °С, коэфф. термич. расширения высок и составляет $\sim 10^{-4}$ °С⁻¹, их свойства резко изменяются при незначительном изменении темп-ры, низка деформационная устойчивость под нагрузкой. Этих недостатков ненаполненных термопластов отчасти лишены *иономеры*, напр. сополимеры этилена, пропилена, стирола с мономерами, содержащими ионогенные группы (обычно ненасыщенные карбоновые к-ты или их соли). Ниже темп-ры текучести благодаря взаимодействию ионогенных групп между макромолекулами создаются прочные узлы и образуется сетчатая структура, к-рая разрушается при размягчении полимера. В иономерах удачно сочетаются свойства термопластов, благоприятные для формирования изделий с повышенными деформационной устойчивостью и жесткостью, со свойствами, характерными для сетчатых полимеров. Однако с повышением концентрации ионогенных групп в составе полимера ухудшаются его диэлектрич. свойства и понижается влаготстойкость.

Пластики с более высокой теплостойкостью (100—130 °С) и менее резким изменением свойств с повышением темп-ры производят на основе полипропилена, полиформальдегида, поликарбонатов, полиакрилатов, ароматич. полиамидов. Особенно быстро расширяется номенклатура изделий, изготавливаемых из поликарбонатов, в том числе наполненных стекловолокном.

Для деталей, работающих в узлах трения, широко применяются пластики из алифатич. полиамидов, наполненных теплопроводящими материалами (см. *Полиамидные пластмассы, Графитопласты, Металлонаполненные пластики*).

Особенно высоки химич. стойкость, прочность к ударным нагрузкам и диэлектрич. свойства пластиков на основе политетрафторэтилена и сополимеров тетрафторэтилена. В материалах на основе полиуретанов удачно сочетается износостойкость с морозостойкостью и длительной прочностью в условиях знакопеременных нагрузок. Полиметилметакрилат используют для изготовления оптически прозрачных атмосферостойких материалов, применяемых в качестве ударопрочных, легких, легко штампующихся, механически обрабатываемых и свариваемых *органических стекол*. Объем производства термопластов с повышенной теплостойкостью и органич. стекл составляет ок. 10% общего объема всех полимеров, предназначенных для изготовления П. м.

Отсутствие реакций отверждения во время формирования термопластов дает возможность предельно интенсифицировать процесс переработки, производить вакуум- и пневмоформование ранее изготовленных листов и профилей, раздув трубчатых заготовок в пленки и полые изделия, сборку сложных конструкций сваркой и повторное формирование амортизированных изделий. Поскольку вязкость расплава высокомолекулярных полимеров велика, формирование термопластов на литьевых машинах или экструдерах требует уд. давлений 30—130 Мн/м^2 (300—1300 кгс/см^2).

Дальнейшее развитие производства термопластов направлено на создание материалов из тех же полимеров, но с новыми сочетаниями свойств, применением эластификаторов, порошковых и высокомолекулярных коротковолокнистых наполнителей.

Основные виды реактопластов и особенности их свойств. После окончания формирования изделий из реактопластов полимерная фаза приобретает сетчатую (трехмерную) структуру с высокой плотностью сетки (см. *Трехмерные полимеры*). Благодаря этому отвер-

жденные реактопласты имеют более высокие, чем термопласты, показатели по твердости, модулю упругости [до 4,5 Гн/м^2 (до 450 кгс/мм^2)], теплостойкости (до 250—300 °С), усталостной прочности, более низкий темп-рный коэфф. расширения. Однако неспособность отвержденных реактопластов переходить в вязкотекучее состояние вынуждает проводить синтез полимера в несколько стадий.

Первую стадию оканчивают получением *олигомеров* (смол) с мол. массой 500—1000. Благодаря низкой вязкости р-ра или расплава олигомеры легко совмещать с наполнителем и равномерно распределять по его поверхности даже в том случае, когда степень наполнения достигает 80—85% (по массе). После введения всех компонентов текучесть неотвержденного реактопласта остается настолько высокой, что изделия из него можно формировать заливкой (литьем), контактным формированием, намоткой (см. *Литье компаундов, Стеклопластики*). Такие реактопласты наз. *компаундами полимерными и премиксами* — в том случае, когда они содержат наполнитель в виде мелких частиц, и *препрегами* — если наполнителями являются непрерывные волокна, ткань, бумага.

Технологич. оснастка для формирования изделий из компаундов, премиксов и препрегов проста и энергетич. затраты невелики, но процессы связаны с длительной выдержкой материала в индивидуальных формах для отверждения связующего. При этом происходит сильная усадка материала и в нем возникают значительные остаточные напряжения, а монолитность, плотность и прочность далеко не достигают предельных значений (за исключением изделий, полученных намоткой с натяжением), особенно в случае отверждения по реакции поликонденсации.

Чтобы избежать этих недостатков, в технологии получения материала предусмотрена дополнительная стадия (после смешения компонентов) — предотверждение олигомера, осуществляемое при вальцевании или сушке. При этом сокращается длительность выдержки материала в формах и повышается качество изделий, однако заполнение форм из-за понижения текучести связующего становится возможным только при давлениях 25—60 Мн/м^2 (250—600 кгс/см^2).

Олигомеры в реактопластах могут отверждаться самопроизвольно (с тем большей скоростью, чем выше темп-ра) или с помощью полифункционального низкомолекулярного вещества — *отвердителя*. Отверждение может осуществляться по механизму поликонденсации (напр., в случае феноло-альдегидных, эпоксидных, карбамидных, кремнийорганич. смол) и полимеризации (полиалкиленгликольмалеинаты, олигоэфиракрилаты, форполимеры диаллилфталата).

Реактопласты с любым наполнителем изготавливают, применяя в качестве связующего феноло-формальдегидные смолы, часто эластифицированные поливинилбутиралем, бутадием-нитрильным каучуком, полиамидами, поливинилхлоридом (такие материалы наз. *фенопластами*), и эпоксидные смолы, иногда модифицированные феноло- или анилино-формальдегидными смолами или отверждающимися олигоэфирами.

Высокопрочные пластики [прочность при изгибе 1,0—1,9 Гн/м^2 (100—190 кгс/мм^2), ударная вязкость 100—150 кДж/м^2 , или $\text{кгс}\cdot\text{см/см}^2$] с термостойкостью до 200 °С производят сочетанием стеклянных волокон или тканей с отверждающимися олигоэфирами, феноло-альдегидными или эпоксидными смолами. В производстве изделий, длительно работающих при 300 °С, применяют стекло- или асболопластики с кремнийорганич. связующим; при 300—340 °С — полиимиды в сочетании с кремнеземным, асбестовым или углеродным волокном; при 350—500 °С в воздушной и при 2000—2500 °С в инертных средах — фенопласты или пластики на основе полиимидов, наполненные углеродным волок-

ном и подвергнутые карбонизации (графитизации) после формования изделий.

Высокомодульные пластики [модуль упругости 250—350 Гн/м² (25 000—35 000 кгс/мм²)] производят сочетанием эпоксидных смол с углеродными, борными или монокристаллич. волокнами. Монолитные и легкие материалы, устойчивые к вибрационным и ударным нагрузкам, водостойкие и сохраняющие диэлектрич. свойства и герметичные в условиях сложного нагружения, изготавливают сочетанием эпоксидных, полиэфирных или меламино-формальдегидных смол с синтетич. волокнами, тканями, бумагой из синтетич. волокон (см. *Органоволокнит, Органогетинакс*).

Наиболее высокие диэлектрич. свойства в сухой среде (диэлектрич. проницаемость 3,5—4,0) характерны для материалов на основе кремнеземных или кварцевых волокон и полиэфирных или кремнийорганич. связующих.

Древесно-слоистые пластики особенно широко используют в строительной технике и в судостроении.

Объем производства и структура потребления пластмасс. В 1972 мировое производство полимеров для П. м. достигло ~37 млн. т. Из них ок. 75% пришлось на долю термопластов (25% полиэтилена, 20% поливинилхлорида, 14% полистирола и его производных, 16% прочих пластику). Существует тенденция к дальнейшему увеличению доли термопластов (в основном полиэтилена) в общем выпуске П. м.

Хотя доля термоактивных смол в общем выпуске полимеров для П. м. составляет всего ок. 25%, фактически объем производства реактопластов выше, чем термопластов, из-за высокой степени наполнения (60—80%) смолами.

Ниже представлены объемы производства П. м. в некоторых промышленно развитых странах (данные за 1972, в млн. т):

США	10,7	Италия	2,1
Япония	5,6	Франция	2,0
ФРГ	5,5	СССР	1,9
		Великобритания	1,6

Применение П. м. в различных областях техники характеризуют данные табл. 1.

Таблица 1. Структура потребления пластмасс в различных странах (в % от общего потребления, данные за 1971)

Область применения	СССР	США	Япония	ФРГ	ГДР
Электротехника и электроника	10	12	10	8	16
Машиностроение	25	23	25	20	18
Строительство	35	28	28	33	28
Легкая промышленность и товары народного потребления	24	31	35	35	32
Сельское хозяйство	6	6	2	4	6

Производство П. м. развивается значительно интенсивнее, чем таких традиционных конструкционных материалов, как чугун и алюминий (табл. 2).

Таблица 2. Развитие мирового производства пластмасс, черных металлов и алюминия (в млн. т)

Наименование материала	1950	1960	1965	1970	1980 (прогноз)
Пластмассы	1,5	7,5	14,5	30	100
Черные металлы	133,6	258,6	324,7	560	900
Алюминий	1,5	4,5	6,1	11,3	32

См. также *Переработка пластических масс, Испытания пластических масс, Экономика промышленности пластических масс.*

Лит.: Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, 2 изд., М.—Л., 1964; Технология пластических масс, под ред. В. В. Коршака, М., 1972; Современные композиционные материалы, под ред. Л. Браутмана и Р. Крока, пер. с англ., М., 1970; Конструкционные свойства пластмасс, под ред. Э. Бэра, пер. с англ., М., 1967; Справочник по пластическим массам, под ред. М. И. Гарбара [и др.], т. 1—2, М., 1967—69; Лосев И. П., Тростянская Е. Б., Химия синтетических полимеров, 3 изд., М., 1971; Пластики конструкционного назначения, под ред. Е. Б. Тростянской, М., [в печати]. Е. Б. Тростянская.

ПЛАСТМАССЫ — см. *Пластические массы.*

ПЛАСТОГРАФ БРАБЕНДЕРА — см. *Брабендера пластограф.*

ПЛАСТОМЕТРЫ — см. *Пласто-эластические свойства.*

ПЛАСТО-ЭЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (plastoelastic properties, plastoelastische Eigenschaften, propriétés plasto-élastiques) — способность каучуков и резиновых смесей к деформированию. В технологич. практике П.-э. с. характеризуют соотношением между необратимой (пластической) и обратимой (преимущественно высокоэластической) составляющими деформации. От П.-э. с. зависят такие технологич. свойства каучуков и резиновых смесей, как скорость обработки, способность сохранять приданную форму, гладкость поверхности, склонность к *подвулканизации*. Кроме того, определение П.-э. с. в стандартных условиях испытаний служит для контроля соответствия каучуков требованиям стандартов или технич. условий, а также качества смешения каучуков с ингредиентами.

Пластичность каучуков и резиновых смесей обуславливает возможность придания полуфабрикату резинового изделия той или иной формы, эластичность — восстановление после переработки первоначальных размеров и формы полуфабриката; она является также причиной нежелательного явления — *усадки*.

Пластическая деформация $\epsilon_{пл}$ развивается непрерывно во времени и не исчезает после прекращения действия на материал механич. нагрузки. Высокоэластическая (обратимая) деформация $\epsilon_{вэл}$ тоже развивается во времени и исчезает (также во времени) после снятия нагрузки. Пренебрежимо малую долю в общей деформации ϵ занимает упругая деформация $\epsilon_{упр}$.

Т. обр., $\epsilon = \epsilon_{упр} + \epsilon_{вэл} + \epsilon_{пл}$. Соотношение между $\epsilon_{вэл}$ и $\epsilon_{пл}$ зависит от режима нагружения; значений напряжений и деформаций, их вида и характера изменения во времени, а также от длительности нагружения и темп-ры.

В условиях нагружения при заданных (постоянных) темп-ре T и напряжениях σ (рис. 1) мгновенно

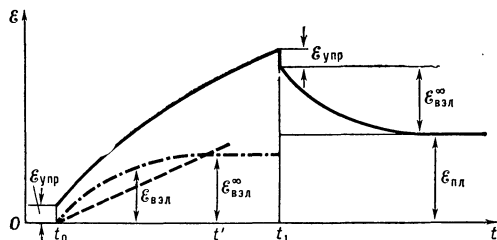


Рис. 1. Развитие деформации ϵ во времени t при постоянных напряжениях σ и темп-ре T : t_0 — момент приложения механич. нагрузки; t' — момент завершения развития высокоэластич. деформации; t_1 — момент разгрузки; $\epsilon_{упр}$ — упругая деформация; $\epsilon_{вэл}^\infty$ — высокоэластич. деформация; $\epsilon_{пл}$ — пластич. деформация; $\epsilon_{вэл}^\infty$ — стационарная (равновесная) высокоэластич. деформация; сплошной линией показана общая деформация ϵ .

устанавливается $\epsilon_{упр}$, развивается во времени $\epsilon_{вэл}$, достигая в момент времени t' предельного (равновесного, или стационарного) значения $\epsilon_{вэл}^\infty$, и непрерывно

возрастает необратимая деформация $\epsilon_{пл.}$. Период установления $\epsilon_{вэл.}$, так наз. нестационарный период деформации, зависит от релаксационных свойств материалов. После снятия нагрузки в момент t_1 мгновенно исчезает $\epsilon_{упр.}$ уменьшается во времени $\epsilon_{вэл.}$ (происходит эластич. восстановление) и полностью сохраняется $\epsilon_{пл.}$. Развивающееся после установления $\epsilon_{вэл.}$ течение происходит в стационарный период ($t > t_{вэл.}$). Течение каучуков и резиновых смесей в стационарный период не является ньютоновским и в сравнительно небольших диапазонах скоростей деформации $d\epsilon/dt$ м. б. приближенно описано эмпирич. степенным законом:

$$d\epsilon/dt = \psi \cdot \sigma^n$$

где σ — напряжение, n и ψ — константы. Для невалязованного натурального каучука при 80°C в интервале значений σ 1—100 кн/м^2 (10^4 — 10^6 дин/см^2), если $d\epsilon/dt$ выражена в рад/сек , то $n = 3,7$, $\psi = 0,0036$; для бутадиен-стирольного каучука в этих же условиях испытаний $n = 4,05$, $\psi = 0,83$. При расширении пределов скоростей деформаций характеристики степенного закона течения n и ψ меняются. Для описания температурно-скоростной зависимости течения применим принцип температурно-временной суперпозиции, или метод приведенных переменных (см. *Суперпозиции принцип температурно-временной*).

В условиях заданной постоянной скорости деформации (или угловой скорости ω) напряжения σ в нестационарный период изменяется по кривой с максимумом (рис. 2), т. к. в этом периоде протекают два процесса, оказывающие на σ противоположное влияние: 1) развитие высокоэластической деформации, повышающее напряжение; 2) обратимое

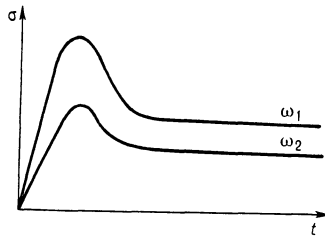


Рис. 2. Изменение напряжения σ во времени t при постоянных скорости деформации ω и темп-ре ($\omega_1 > \omega_2$).

(тиксотропное) разрушение структуры материала при механич. воздействии, приводящее к снижению напряжения. В стационарный период σ постоянно и тем выше, чем больше ω .

Показатели пласто-эластических свойств определяют: 1) при сжатии материалов между плоскопараллельными плитами (рис. 3, а); 2) при неограниченном сдвиге запрессованного материала между коаксиально расположенными статором и ротором (рис. 3, б); 3) при продавливании материала через отверстия — муфты, сопла, капилляры и др. (рис. 3, в); 4) при вдавливании (пенетрации) в испытуемый материал инденторов с твердыми наконечниками различной формы (конусная игла с затупленной вершиной, шарик); 5) при растяжении образцов материала, закрепленных в зажимах; 6) при простом сдвиге между плоскопараллельными плитами.

Стандартизованные методы определения П.-э. с. принадлежат гл. обр. к группе экспресс-методов, с помощью к-рых эти свойства характеризуют условными показателями (для каучуков и резиновых смесей — нелинейных упруговязких систем, изменяющих структуру и свойства при деформировании, не найденных определяющие уравнения, или уравнения состояния, используя к-рые можно получить абсолютные характеристики и рассчитать механич. поведение этих материалов при любых условиях и режимах нагружения, в том числе и при переработке на технологич. оборудовании).

Испытание на сжатие (ГОСТ 415—53) производят на пластометре с плоскопараллельными плитами при заданной сжимающей нагрузке Q . Регла-

ментированы: форма и размеры образца (цилиндр диаметром 16 мм и высотой $h_0 = 10$ мм), нагрузка $Q = 49$ н (5 кгс), темп-ра 70°C , время сжатия и восстановления 3 мин. Необратимая деформация харак-

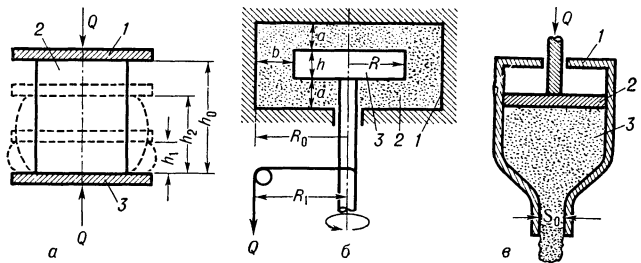


Рис. 3. Принципиальная схема различных видов деформации каучуков и резиновых смесей при определении пласто-эластических свойств: а — сжатие; 1, 3 — сжимающие плиты; 2 — образец; Q — сжимающая нагрузка; h_0, h_1, h_2 — соответственно высоты образца до сжатия, при сжатии и после восстановления; б — неограниченный сдвиг; 1 — статор; 2 — материал; 3 — ротор; а, б — зазоры между статором и ротором; $b = R_0 - R$; R_0, R — соответственно радиусы статора и ротора; h — высота ротора; $M = Q \cdot R_1$ — вращающий момент; R_1, Q — плечо и груз при тарировке прибора; стрелкой показано направление вращения ротора; в — продавливание; 1 — контейнер; 2 — поршень; 3 — материал; Q — выдавливающая нагрузка; S_0 — площадь отверстия.

теризуется условным показателем пластичности, представляющим собой отношение $(h_0 - h_2)/(h_1 + h_2)$, где h_0, h_1 и h_2 — соответственно высоты образца (см. рис. 3, а); начальная, при сжатии под нагрузкой Q и после восстановления по снятии нагрузки. Обратимая деформация, к-рая характеризуется разностью высот $(h_2 - h_1)$ в мм, наз. эластическим восстановлением.

При испытании на сжатие на так наз. дефометре (ГОСТ 10201—62) находят при постоянной темп-ре 80°C нагрузку Q (зс), вызывающую заданную деформацию стандартного цилиндрич. образца диаметром 10 мм и высотой $h_0 = 10$ мм за 30 сек. Стандартизована деформация $(h_0 - h_1)/h_0 = 0,6$. Нагрузка Q характеризует общее сопротивление материала сжатию и наз. жесткостью (иногда ее наз. также «дефо-твердостью»). Эластич. восстановление $(h_2 - h_1)$ в мм измеряют через 30 сек после снятия нагрузки (иногда этот показатель наз. «дефо-эластичностью»).

Недостатки испытаний на сжатие: неоднородность деформации (т. е. различная деформация по сечению образца), обуславливающая зависимость результатов испытаний от формы, размеров образца и значения деформации; искажение формы и размеров образца при его нагреве, влияющее на результаты; малая деформация и невозможность достижения стационарного периода деформации из-за кратковременности испытаний; возможность проведения испытаний только при одних (стандартных) условиях; несоответствие режима деформации при испытании режиму деформирования материала на перерабатывающем оборудовании. Показатели испытаний на сжатие могут быть в основном использованы для контроля пластичности (или жесткости) каучуков и полуфабрикатов резинового производства, но недостаточны для оценки кривых течения этих материалов.

Испытания на неограниченный сдвиг, осуществляемые на ротационных сдвиговых вискозиметрах, позволяют широко варьировать скорость деформации, темп-ру, давление на испытуемый материал, время нагружения и создавать определенную (в том числе однородную) деформацию. Если при испытании задана угловая скорость вращения ротора ω , пропорциональная скорости деформации $d\epsilon/dt$ (в динамич. режимах испытаний задают частоту колеба-

ний), то измеряют момент сопротивления вращению ротора в материале M , пропорциональный σ . Если задан M , вызывающий вращение ротора в испытуемом материале, то в зависимости от режима испытаний измеряют угловую скорость вращения или частоту колебаний. Коэффициенты пропорциональности между de/dt и ω или между σ и M зависят от формы и размеров статора и ротора (о типах вискозиметров см. Вискозиметрия).

При испытании согласно ГОСТ 10722—64 на сдвиговом дисковом ротационном вискозиметре (см. рис. 3, б) определяют (при различных постоянных темп-рах T и ω) зависимость M от t , аналогичную показанной на рис. 2 зависимости σ от t . При стандартных размерах испытательной камеры и ротора [$2R = 38,1$ мм, $h = 5,54$ мм $2R_0 = 2(R + b) = 50,93$ мм; $(2a + h) = 10,6$ мм] и $\omega = 2$ об/мин результаты испытаний выражают в единицах «вязкости по Муни». За единицу «вязкости по Муни» принят момент сопротивления сдвигу M , равный 0,083 н·м (0,846 кгс·см). Эластич. восстановление измеряют углом обратного поворота ротора в испытуемом материале после снятия вращающего момента (прекращения принудительного вращения ротора). «Перепад вязкости» $I = (M_3 - M_t)/M_t$, где M_3 и M_t — соответственно значения вязкости через 3 сек и t мин (обычно 3—5 мин) вращения ротора, характеризует тиксотропные свойства материала (см. рис. 2).

Указанная продолжительность испытаний определяется тем, что за 3 сек для большинства материалов достигается максимальное значение момента сопротивления сдвигу, а за 3—5 мин — минимальное стационарное значение M .

Испытания на сдвиговых вискозиметрах наиболее перспективны, т. к. позволяют получать общие закономерности механич. поведения каучуков и резиновых смесей. Их методич. преимущества: применение высоких давлений и закрытой испытательной камеры, что исключает искажение деформации; возможность создания неограниченной деформации и непрерывного наблюдения за результатами во времени; возможность испытания как в нестационарном, так и в стационарном периоде деформации.

Принципиальные преимущества испытания на сдвиг при заданной скорости деформации: проведение испытаний в условиях, близких к условиям переработки каучуков и резиновых смесей на оборудовании, и, следовательно, возможность характеризовать показателями испытаний технологич. свойства этих материалов. Так, по «вязкости по Муни» судят об общем сопротивлении каучуков и резиновых смесей деформации (в частности о мощности, потребляемой оборудованием при переработке); по эластич. восстановлению — об усадке; по «перепаду вязкости» — о неоднородности структуры материала и шероховатости поверхности изделия. На основании результатов, полученных в широком диапазоне темп-р и скоростей деформации, пользуясь методом температурно-временной суперпозиции, находят кривые течения и вычисляют характеристики степенного закона течения, используемые при расчетах производительности оборудования. Возможность реализации на сдвиговых вискозиметрах неограниченных во времени деформаций позволяет также наиболее эффективно испытывать смеси на подвулканизацию (см. ниже).

При испытании на продавливание (см. рис. 3, в) задают нагрузку Q в н (кгс), измеряют количество материала, вышедшего за определенное время через отверстие заданного сечения S_0 в $см^2$ ($см^3$), и находят также усадку материала после продавливания, характеризующую его эластич. восстановление. Можно также задавать режим, при к-ром измеряют нагрузку Q , обеспечивающую определенную скорость

выдавливания. При испытании на вдавливание (пенетрацию) определяют глубину погружения наконечника в испытуемый материал под действием определенной нагрузки за определенное время (или нагрузку, обеспечивающую погружение наконечника на заданную глубину за определенное время). Испытание на растяжение чаще всего проводят при заданной скорости деформации и измеряют зависимость между нагрузкой и деформацией. При испытании на простой сдвиг находят зависимость между нагрузкой и углом сдвига для заданной малой деформации. Испытания каучуков и резиновых смесей при продавливании, пенетрации, растяжении и простом сдвиге не стандартизованы.

Их основные недостатки: ограниченность деформации во времени (невозможность выхода на стационарный период); неоднородность деформации и искажения, к-рые вносит проскальзывание материала (при продавливании и пенетрации); зависимость результатов испытаний от размеров и формы образца.

Поскольку результаты определения П.-э. с. зависят от условий испытаний и вида деформации, между показателями, к-рые получают при использовании различных методов, не существует взаимосвязи общего вида. Качественно, чем ниже пластичность по ГОСТ 415—53, тем выше жесткость по ГОСТ 10201—62 и вязкость по Муни.

Наряду с лабораторными методами оценки П.-э. с. существуют также способы их оценки с помощью т. наз. «технологических проб» непосредственно на перерабатывающем оборудовании: определение вальцуемости и шпирцеуемости по качеству поверхности, усадке и др. показателям. Кроме того, в лаборатории частично имитируют работу оборудования на специальных испытательных приборах; напр., согласно стандарту США ASTM 2230—63Т смеси продавливают через специальные профилирующие отверстия (метод Гарвея). Качество резиновых смесей оценивают визуально по десятибалльной системе, сравнивая их с эталоном. В зависимости от пористости резиновой смеси, изменения ее размеров («разбухания» или усадки), вида поверхности и др. наихудшие свойства оценивают баллом 1, наилучшие — баллом 10.

Склонность резиновых смесей к подвулканизации, приводящей к необратимым изменениям их П.-э. с., оценивают обычно при 100—125 °С по степени изменения пластичности, жесткости, вязкости по Муни или эластич. восстановления в зависимости от длительности прогрева смеси. Согласно ГОСТ 10722—64, характеристиками склонности сме-

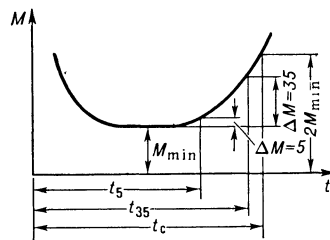


Рис. 4. Зависимость «вязкости по Муни» M от времени прогрева образцов t при испытании на подвулканизацию; M_{\min} — минимальное значение «вязкости по Муни»; t_5 — время начала подвулканизации при $M = M_{\min} + \Delta M$, где $\Delta M = 5$ единиц «вязкости по Муни»; t_{35} — время, при к-ром $M = M_{\min} + \Delta M$, где $\Delta M = 35$ единиц «вязкости по Муни»; t_c — время, при к-ром $M = 2M_{\min}$.

сей к подвулканизации при испытании на сдвиговом дисковом ротационном вискозиметре (рис. 4) при выбранной постоянной темп-ре служат время начала подвулканизации t_5 в мин, т. е. время, за к-рое вязкость по Муни M превысит минимальную M_{\min} на 5 единиц, и разность $t_c - t_5$, обратная скорости подвулканизации (t_c — время в мин, соответствующее значению $M = 2M_{\min}$). Согласно рекомендации ИСО, вместо ($t_c - t_5$) принят

показатель ($t_{35} - t_5$), где t_{35} — время в мин, за к-рое значение M превысит M_{\min} на 35 единиц.

Переход из каучукоподобного в резиноподобное состояние (*вулканизация*) связан с существенным изменением соотношения между обратной и необратимой деформацией. Практич. исчезновение в вулканизатах (*резинах*) обратимой деформации приводит к резкому повышению сопротивления материала деформированию; при этом осуществление неограниченной деформации (течения) на сдвиговых ротационных вискозиметрах становится невозможным.

Испытания резиновых смесей при темп-рах вулканизации (выше 130 °C) на вулканетрах, реометрах, вискозиметрах, кюретометрах и др. аналогичных приборах в условиях динамич. гармонич. деформации сдвига с малой амплитудой сдвигового смещения, позволяют исследовать всю кинетику вулканизации, включая время достижения оптимума, плато вулканизации и период реверсии. Испытания на реометрах могут также служить для экспресс-контрольной оценки качества смещения. Так, по характеру отдельных участков кинетич. кривой устанавливаются нарушения в содержании вулканизирующих агентов, пластификаторов, наполнителей и др. ингредиентов резиновой смеси.

Лит.: Треллоар Л., Физика упругости каучука, пер. с англ., М., 1953; Ферри Дж., Вязкоупругие свойства полимеров, пер. с англ., М., 1963; Каргин В. А., Слоныцкий Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, 2 изд., М., 1967; Резниковский М. М., Лукомская А. И., Механические испытания каучука и резины, 2 изд., М., 1968; Лукомская А. И., в сб.: Пневматические шины, М., 1969, с. 340; Мак-Келви Д. М., Переработка полимеров, пер. с англ., М., 1965.

А. И. Лукомская.

ПЛЕЙНОМЕРЫ — см. *Олигомеры*.

ПЛЕНКИ ПОЛИМЕРНЫЕ (polymer films, Polymerfilme, films polymères). К П. п. относят обычно сплошные слои полимеров толщиной до 0,2—0,3 мм. Более толстые слои полимерных материалов наз. листами или пластинами.

П. п. производят из природных, искусственных и синтетич. полимеров. К первой группе относятся пленки, изготавливаемые из белков (см. *Белковые пластики*), натурального каучука, целлюлозы и нек-рых др. природных полимеров. Наибольшее распространение в этой группе П. п. получили *гидратцеллюлозные пленки*, среди к-рых наиболее известен целлофан. Пленкообразующий полимер этих пленок — целлюлоза, регенируемая в процессе формирования из ее эфира — ксантогената.

Вторую, более обширную группу составляют П. п. из искусственных полимеров, т. е. продуктов химич. модификации природных полимеров. К этой группе относятся пленки, полученные на основе простых и сложных эфиров целлюлозы (см. *Эфиروцеллюлозные пленки*), а также пленки из натурального каучука, предварительно подвергнутого гидрохлорированию (см. *Гидрохлоридкаучуковые пленки*).

Самую обширную группу П. п. составляют пленки на основе синтетич. полимеров. Среди П. п. этой группы наибольшее распространение получили *полиамидные пленки*, *поливинилиденхлоридные пленки*, *поливинилхлоридные пленки*, *полиимидные пленки*, *полиолефиновые пленки*, *полистирольные пленки* и *полиэтилентерефталатные пленки*.

Методы формирования. Существуют след. промышленные методы изготовления П. п.: 1) экструзия расплава полимера; 2) полив р-ра полимера или форполимера на полированную металлич. или др. поверхность (в нек-рых случаях р-р полимера подают в осадительную ванну); 3) полив дисперсии полимера на полированную поверхность; 4) каландрование; 5) строгание заготовок; 6) прессование.

Экструзия расплава полимера пригодно в тех случаях, когда перерабатываемые материа-

лы при переходе в вязкотекучее состояние не подвергаются термич. деструкции. Большинство синтетич. полимеров перерабатывается в пленки именно этим методом. Для его осуществления используют *экструдеры* с кольцевой или плоскочелюевой головкой. В первом случае расплав полимера экструдирован в виде рукава, который растягивается сжатым воздухом, что приводит к двухосной ориентации пленки. Рукавный способ — наиболее производительный и экономичный процесс изготовления П. п.

Плоскочелюевой способ позволяет формировать неориентированные (изотропные) пленки, а с помощью специальных растягивающих устройств — одноосно ориентированные или двухосно ориентированные П. п. В некоторых случаях аморфные П. п. дополнительно подвергаются разглаживанию или полированию на гладильных валках. Этот способ предпочтителен в тех случаях, когда требуется получить равнотолщинную пленку с высоким качеством поверхности.

П. п. из кристаллизующихся полимеров (напр., из полиэтилентерефталата) после ориентации подвергают кристаллизации, к-рая резко улучшает прочностные свойства пленок и стабилизирует структуру, образованную при ориентации.

Производство П. п. поливом раствора полимера на холодную или нагреваемую полированную поверхность — один из старейших промышленных способов, имеющий теперь ограниченное применение. Этим способом выпускают в основном пленки на основе целлюлозы и ее производных, а также нек-рые пленки из синтетич. полимеров (напр., из *полиимидов*, *поливинилового спирта*, *поликарбонатов* и нек-рых др.). Способ включает след. операции: 1) приготовление р-ра полимера; 2) полив р-ра полимера на гладкую полированную поверхность (бесконечная металлич. лента или барабан); 3) отделение растворителя от полимера. Последнюю операцию можно осуществить различными методами: а) осаждением полимера в осадительной ванне специального состава, напр. в производстве гидратцеллюлозных пленок, при к-ром осадительная ванна вызывает химич. разложение (омыление) растворенного ксантогената целлюлозы с выпадением нерастворимой целлюлозы; б) испарением (высушиванием). При изготовлении П. п. из пластизолов (см. *Пласти полимерные*) вместо стадии отделения растворителя от полимера осуществляют гелеобразование, при к-ром пластизол отвердевает, превращаясь в гель. В случае органозолов на этой стадии происходит гелеобразование и испарение летучего разбавителя.

П. п., полученную поливом р-ра полимера, подвергают термич. обработке для снятия внутренних напряжений, а в нек-рых случаях для повышения физико-механич. характеристик П. п. осуществляют одноосную или двухосную ориентацию (см. *Ориентированное состояние*).

При изготовлении П. п. на основе термостойких гетероциклич. полимеров (*полиимидов*, *полибензимидазолов* и др.) процесс включает две стадии: 1) изготовление пленки поливом р-ра форполимера по описанной выше технологии; 2) циклизация форполимера.

Производство П. п. поливом дисперсии на твердую поверхность практически не отличается от описанного выше. Для этой цели обычно применяют коллоидные системы (напр., латексы), в к-рых дисперсионной средой служит вода, а дисперсной фазой — частицы полимера. Производство П. п. из дисперсий полимеров обладает рядом существенных преимуществ перед способом, при к-ром применяются р-ры полимеров: 1) отпадает необходимость в дорогостоящих, токсичных и огнеопасных органич. растворителях; 2) возникает возможность непосредственно использовать эмульсии и суспензии, получен-

ные в результате эмульсионной и суспензионной полимеризации без промежуточной операции выделения полимера.

К недостаткам метода произ-ва П. п. поливом дисперсий полимеров следует отнести трудность в преодолении препятствий к слипанию полимерных частиц в процессе высыхания дисперсии, что необходимо для получения структурно однородной монолитной пленки. При этом большое значение имеет природа эмульгатора, к-рый применялся для стабилизации дисперсии: если в процессе формирования пленки (при к-ром происходит удаление воды) эмульгатор растворяется в полимерных частицах, можно ожидать образования монолитной пленки с хорошими физико-механич. характеристиками. Эти рассуждения не относятся к природному латексу, в к-ром белковые высокомолекулярные стабилизаторы вне зависимости от их взаимодействия с частицами полимера обеспечивают образование монолитных пленок с высокими физико-механич. характеристиками.

Иногда для повышения качества полученных П. п. их подвергают дополнительной термомеханич. обработке или обработке органич. растворителями, что способствует слипанию частиц в пленке.

Полив дисперсий полимеров применяют, в частности, для изготовления пленочных санитарно-гигиенических изделий.

К а л а н д р о в а н и е м получают гл. обр. пленки из поливинилхлорида (см. *Каландрование*).

С т р о г а н и е м з а г о т о в к производят сравнительно толстые пленки, гл. обр. из политетрафторэтилена и целлулоида. При изготовлении пленок из политетрафторэтилена первоначально прессуют цилиндр, заготовку, к-рую вращают вокруг своей оси, срезая ножом непрерывное пленочное полотно. Полученную пленку раскатывают на специальном прокатном станке. Из целлулоида прессуют блок, из к-рого строгают пленку.

В отдельных случаях П. п. можно получить др. методами. Напр., пленку из политетрафторэтилена прессуют без нагревания или вальцуют на холодных вальцах с последующим спеканием ее при высокой темп-ре в печи.

Применение. Шире всего П. п. применяются в качестве упаковочных материалов для пищевых продуктов, товаров широкого потребления, жидких и сыпучих химич. и нефтехимич. товаров, для бытовых целей. Для изготовления упаковочных пленок используют полиэтилен, полипропилен, целлюлозу и ее эфиры, полимеры и сополимеры винилхлорида, полистирол, полиамиды, полиэфиры, гидрохлорид натурального каучука и др. Нек-рыми специфич. свойствами обладают упаковочные многослойные материалы типа пленка — пленка, пленка — бумага или пленка — фольга, а также вспененные пленки. См. также *Полимеры в пищевой промышленности*.

Широкое распространение получили электроизоляционные пленки, используемые для изготовления обмоточных и монтажных проводов и кабелей, в производстве конденсаторов и для пазовой изоляции электрич. машин. Наиболее широко в электротехнике и электромашиностроении применяют полистирольные, полиэтилентерефталатные, поликарбонатные, политетрафторэтиленовые, полиимидные и полиолефиновые пленки. В кабельной пром-сти получили распространение П. п. в сочетании со специальными сортами бумаги, стекловолоконном или синтетич. волокнами. В электромашиностроении П. п. комбинируют со специальными сортами бумаги и картона, применяют также электроизоляционные материалы, представляющие собой П. п., на к-рые наклеены очень тонкие чешуйки стекла и слюды или асбестовые волокна. См. также *Полимеры в электротехнике*.

Кинофотопленки — многослойные системы, состоящие из П. п. (основы, подложки) с нанесенным на нее светочувствительным слоем. К этой же группе пленочных материалов относятся магнитные ленты для записи и воспроизведения звука и изображения; нанесенный на них слой содержит тонкодисперсный ферромагнитный порошок. В качестве основы для кинофотопленок и магнитных лент используют главным образом ацетатцеллюлозные и полиэтилентерефталатные пленки. Последние должны быть двухосно ориентированными и закристаллизованными. Предпринимаются также попытки применить поликарбонатные и полистирольные П. п.

Указанные выше типы П. п. могут также служить основой при изготовлении материалов, предназначенных для записи информации без использования галогенидов серебра и ферромагнитных материалов. В их чувствительных слоях происходит др. химич. реакции (напр., разрушение под действием света солей диазония с последующим образованием азокрасителей при диазотипии, к-рая широко применяется для копирования чертежей) или физические явления (напр., фазовые переходы в сегнетоэлектриках, применяемых в качестве элементов памяти электронных счетных машин).

Из атмосферостойких прозрачных полимерных пленок (полиэтиленовых, полиамидных, поливинилхлоридных и полиэтилентерефталатных, в нек-рых случаях армированных стекловолокном или тканями на основе синтетич. волокон) изготавливают парниковые рамы, крыши теплиц, переносные атмосферозащитные покрытия, предохраняющие растения в открытом грунте от заморозков или создающие внутри покрытия микроклимат, благоприятный для вегетации растений. См. также *Полимеры в сельском и водном хозяйстве*.

Гидроизоляционные пленки используют в строительстве при сооружении искусственных водоемов и каналов и для др. целей.

ПолярOIDные пленки — П. п., к-рые способны поляризовать проходящий свет. Изготавливают полярOIDные нитратцеллюлозные, ацетатцеллюлозные или поливинилспиртовые трехслойные пленки, в среднем слое к-рых диспергированы и определенным образом ориентированы игольчатые кристаллы геранатита (кислого сульфат-триоксида хинина). См. также *Полярирующие пленки*.

ПолярOIDные пленки широко применяются в качестве светофильтров для борьбы с ослеплением шоферов светом фар встречных машин, для регулирования степени освещенности при постоянной мощности источника света, для разнообразных способов сигнализации, замены никелей оптич. приборов, изготовления и демонстрации стереоскопич. фильмов, создания художественных изображений в интерференционных цветах и для др. целей.

Ионообменные пленки применяют для извлечения веществ с помощью электролиза, опреснения соленой воды, при очистке органич. соединений или их р-ров (напр., сахарных или гидролизных сиропов от минеральных примесей), для концентрирования р-ров, разделения и идентификации различных соединений и др. целей. См. также *Мембраны ионитовые*.

В большинстве случаев П. п. из синтетич. полимеров по комплексу физико-механич. и химич. свойств превосходят пленки из природных и искусственных полимеров, поэтому их промышленное произ-во и потребление непрерывно возрастают.

Первое место по объему мирового произ-ва занимают полиолефиновые пленки, второе — поливинилхлоридные. Так, в 1970 в США полиэтиленовые пленки составляли ок. 62,3% объема пленочной продукции, поливинилхлоридные — 25,1%, полипропиленовые

Таблица 1. Механические свойства полимерных пленок

Полимер	Прочность при растяжении, Mn/m^2 ($кгс/см^2$)	Относительное удлинение при разрыве, %	Прочность при продавливании по Мюллеру, Mn/m^2 ($кгс/см^2$)	Стойкость к распространению надрыва, δ	Стойкость к многократному двойному изгибу (цифры — число циклов до разрушения)
Полиэтилен					
низкой плотности	10,5 — 21 (105 — 210)	100—700	1—2 (10 — 12)	100—500	очень высокая
средней плотности	14 — 25,5 (140 — 255)	50—650	—	50—300	»
высокой плотности	17 — 43 (170 — 430)	10—650	—	15—300	»
Поливинилхлорид					
жесткий	49 — 70 (490 — 700)	25	3 — 4 (30 — 40)	10—700	—
мягкий	10 — 40 (100 — 400)	150—500	2 (20)	60—1400	—
Ацетобутират целлюлозы	35 — 63 (350 — 630)	50—100	4 — 7 (40 — 70)	5—10*	800—1200*
Ацетопропионат целлюлозы	28 — 35 (280 — 350)	60—80**	5 — 7 (50 — 70)	100	80**
Этилцеллюлоза	36 — 70 (360 — 700)	20—30	5 — 8,5 (50 — 85)	47—36	очень высокая
Целлофан	49 — 126 (490 — 1260)	10—50	5,5 — 6,5 (55 — 65)	2—20	—
Диацетат целлюлозы	56 — 115 (560 — 1150)	15—70	3 — 6 (30 — 60)	4—10	500—2000*
Иономер (сополимер этилена с метакриловой к-той)	24,5 — 39 (245 — 390)	200—600	—	30	очень высокая
Сополимер этилена с винилацетатом	10,5 — 21 (105 — 210)	500—800	1 — 2 (10 — 12)	50—300	»
Полипропилен					
неориентированный	31,5 — 70 (315 — 700)	550—1000	—	—	»
двухосно ориентированный	84 — 231 (840 — 2310)	50—200	—	7—20	»
Полистирол двухосно ориентированный	56 — 84 (560 — 840)	3—40	1,6 — 3,5 (16 — 35)	5	—
Триацетат целлюлозы	63 — 112 (630 — 1120)	10—40	5 — 7 (50 — 70)	4—10*	—
Сополимер винилхлорида с винилацетатом					
жесткий	38,5 — 56 (385 — 560)	3—100	—	10—30	—
мягкий	17,5 — 35 (175 — 350)	100—500	2 (20)	30—1400	—
Сополимер винилиденхлорида с винилхлоридом	56 — 140 (560 — 1400)	35—110	2,5 — 3,5 (25 — 35)	10—100	500 000
Поливинилловый спирт	28 — 70 (280 — 700)	180—600	—	250—800	—
Поливинилфторид	49 — 126 (490 — 1260)	115—250	1,9 — 7,0 (19 — 70)	12—40	5000—47 000
Политетрафторэтилен	10,5 — 28 (105 — 280)	100—350	—	10—100	—
Политрифторхлорэтилен	35 — 56 (350 — 560)	50—150	2,3 — 3,1 (23 — 31)	8—29	хорошая
Полиамид-6	63 — 126 (630 — 1260)	250—550	—	50—90	250 000
Полиэтилентерефталат	140 — 210 (1400 — 2100)	70—120	5,5 — 8,0 (55 — 80)	12—27	100 000
Поликарбонат	58 — 61 (588 — 616)	85—105	2,5 — 3,5 (25 — 35)	20—25	250—400
Гидрохлорид полиизопрена	24,5 — 35 (245 — 350)	200—800	растягивается без разрушения	60—1600	250 000

* Для пленки толщиной 25 мкм. ** Для пленки толщиной 125 мкм.

Таблица 2. Электрические свойства полимерных пленок

Полимер	Диэлектрич. проницаемость при частоте			Тангенс угла диэлектрич. потерь при частоте			Электрич. прочность, Mn/m , или $кг/мм$	Уд. объемное электр. сопротивление, $\Omega \cdot м$, ***
	10^3 гц	10^6 гц	10^9 гц	10^3 гц	10^6 гц	10^9 гц		
Полиэтилен								
низкой плотности	2,2	2,2	2,2	0,0003	0,0003	0,0003	188	10^{14}
средней плотности	2,2	2,2	2,2	0,0003	0,0003	0,0003	20	10^{14}
высокой плотности	2,3	2,3	2,3	0,0005	0,0005	0,0005	20	10^{14}
Поливинилхлорид								
жесткий	3,0—3,3	2,8—3,1	2,8	0,009—0,017	0,006—0,017	0,019	17—54	10^{13}
мягкий	4,0—8,0	3,3—4,5	—	0,07—0,16	0,04—0,14	—	10—40	$10^9—10^{12}$
Ацетобутират целлюлозы	2,9	2,5	2,8	0,013	0,030	—	124	$10^9—10^{13}$
Ацетопропионат целлюлозы	—	3,2	—	—	0,015	—	73,6	10^{13}
Этилцеллюлоза	3,1	3,0	—	0,002—0,020	0,010—0,060	0,046	60*	10^{13}
Целлофан нелакмированный	3,2	—	—	0,015	—	—	80—100	10^9
Диацетат целлюлозы	3,6	3,2	3,2	0,013	0,038	—	128—200	$10^8—10^{12}$
Иономер (сополимер этилена с метакриловой к-той)	2,5	2,5	2,5	0,0015	0,0015	0,0015	40	10^{17}
Сополимер этилена с винилацетатом	2,9—3,3	2,8—3,1	—	0,009—0,02	0,02—0,06	—	—	—
Полипропилен								
неориентированный	2,0—2,1	2,0—2,1	2,0—2,1	0,0003	0,0003	0,0003	120—180	10^{13}
двухосно ориентированный	2,2	2,2	—	—	—	—	—	—
Полистирол двухосно ориентированный	2,2—2,7	2,4—2,7	2,4—2,7	0,0005	0,0005	0,0005	100	10^{14}
Триацетат целлюлозы	3,2	3,3	3,2	0,016	0,033	—	148	$10^{11}—10^{13}$
Сополимер винилхлорида с винилацетатом								
жесткий	3,0—3,3	2,8—3,1	2,8	0,009—0,017	0,006—0,019	0,019	17—54	10^{14}
мягкий	4,0—8,0	3,3—4,5	—	0,070—0,160	0,04—140	—	10—40	$10^9—10^{12}$
Сополимер винилиденхлорида с винилхлоридом	3,9—4,5	3,0—4,0	2,7	0,052—0,063	0,05—0,08	0,016	120—280	$10^{10}—10^{13}$
Поливинилхлорид	8,5	7,4	—	1,6	—	—	140—180	10^{11}
Политетрафторэтилен	2,0—2,1	2,0—2,1	2,0—2,1	0,0002	0,0002	0,0002	17,2	10^{16}
Политрифторхлорэтилен	2,5—2,7	2,3—2,4	2,3	0,022—0,024	0,009—0,017	0,0004	40—148	10^{16}
Полиамид-6 (сухой)	3,7	3,4	—	0,016	0,025	—	52—60*	10^{10}
Полиэтилентерефталат	3,2	3,0	2,8	0,005	0,016	0,008	300**	10^{16}
Поликарбонат	2,99	2,93	2,89	0,0015	0,010	0,012	60**	10^{14}
Гидрохлорид полиизопрена	3	3	—	—	0,006	—	—	10^{11}

* Для толщины 50 мкм и относительной влажности воздуха 50%. ** Для толщины 25 мкм. *** $1 \text{ ом} \cdot м = 10^2 \text{ ом} \cdot см$.

Таблица 3. Стойкость полимерных пленок к различным воздействиям*

Полимер	Стойкость по отношению к химическим реагентам				Водостойкость		Стойкость к солнечному свету	Теплостойкость, °С	Морозостойкость, °С	Горючесть
	сильные кислоты	сильные щелочи	жиры и масла	органические растворители	водопоглощение, за 24 ч, %	при высокой влажности				
Полиэтилен низкой плотности . . .	++	++	-	+ (60 °С)	<0,01	++	от- до +	80-90	-57	медленно горит
средней плотности	++	++	+	+	<0,01	++	от- до +	104	-57	то же
высокой плотности	++	++	+	+ (80 °С)	0	++	от- до +	120	-46	»
Поливинилхлорид жесткий	++	++	+	+	0	++	+	66-93	-	медленно горит
мягкий	+	+	+	+	0	++	+	66-93	-46	до самозатухания
Ацетобутират целлюлозы . .	от - до +	-	+	-	1-2	+	++	50-80	-46	медленно горит
Ацетопропионат целлюлозы	-	-	+	-	1,5-2,5 (толщина 25 мкм)	+	+	60-90	-57	то же
Целлофан лакированный . .	-	-	+	+**	45-115	±	+	130	-18	горюч
Этилцеллюлоза	-	++	+	-	2,5-7,5	++	+	120	-57	медленно горит
Диацетат целлюлозы	-	-	+	--	5-9	+	+	60-90	-25	медленно горит до самозатухания
Иономер (сополимер этилена с метакриловой к-той)	+	++	+	+	0,4	++	от- до+	60-70	80	то же
Сополимер этилена с винилацетатом	-	++	--	-	0,01	++	+	плохая	очень хорошая	»
Полипропилен неориентированный	++	++	+	++	0,005	++		130-150	-18	медленно горит
двухосно ориентированный	++	++	++	+	<0,005	++		140	-50	то же
Полистирол двухосно ориентированный	+	++	+	-	0,04-0,06	++	-	80-95	от -56 до -70	медленно горит
Триацетат целлюлозы	-		++	-	2,4-4,5	+	++	150-200	-	до самозатухания
Сополимер винилхлорида с винилацетатом жесткий	++	++	++	от - до +	0	++	+	плохая	хорошая	медленно горит до самозатухания
мягкий	+	+	от ± до +	от - до +	0	++	+	66-93	»	
Сополимер винилиденхлорида с винилхлоридом	++	++	++	от + до -	0	++	+	66-93 (сухой) 150 (влажный)	-18	самозатухает
Поливиниловый спирт	--	--	++	++	80	--	++	хорошая	-	медленно горит
Поливинилфторид	++	++	++	++	<0,5	++	++	105-120	-73	медленно горит до самозатухания
Политетрафторэтилен	++	++	++	++	0,005	++	++	260	-90	негорюч
Политрифторхлорэтилен . . .	++	++	++	++	0	++	++	150-200	-200	то же
Полиамид-6	--	++	++	++	9,5	от ++ до --	от+ до-	90-200	-70	самозатухает
Полиэтилентерефталат	+	+	++	++	0,8	++	от ± до ++	150	-60	медленно горит до самозатухания
Поликарбонат	+	--	+	от ++ до --	0,35	++	±	130	-100	
Гидрохлорид полиизопрена	+	+	++	+	5	++	-	80-95	-30	самозатухает

* Условные обозначения: ++ очень хорошая; + хорошая; ± умеренная; - плохая; -- очень плохая. ** Лаковое покрытие может быть нестойким.

пленки — 2,4%, полиамидные пленки — 0,1%. На долю остальных П. п. приходится ок. 10% общего объема пленочной продукции.

Лит.: Козлов П. В., Брагинский Г. И., Химия и технология полимерных пленок, М., 1965; Палков С. П., Физико-химические основы переработки растворов полимеров, М., 1971; Воюцкий С. С., Штарх Б. В., Физико-химия процессов образования пленок из дисперсий полимеров, М., 1954; Такахаши Г., Пленки из полимеров, пер. с япон., Л., 1971; Гуль В. Е., Полимерные пленочные материалы, М., 1972.

В. Е. Гуль, П. В. Козлов.

ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА, пленкообразователи, пленкообразующие (film-forming compounds, filmbildende Stoffe, matières filmogènes) — основные компоненты любых лакокрасочных материалов, придающие этим материалам способность к образованию пленки при нанесении на твердую подложку. Основные типы П. в. представлены в таблице. Наибольшее значение имеют синтетич. П. в., на основе к-рых получают покрытия с более

стабильными и разнообразными характеристиками, чем на основе природных П. в. Кроме того, синтетич. П. в. могут придавать покрытиям нек-рые специфич. свойства, напр. термо- и химстойкость, отсутствующие у покрытий из природных П. в. Поэтому во многих странах, в том числе и в СССР, синтетич. П. в. почти полностью заменили природные смолы. Растительные масла также постепенно утрачивают роль самостоятельных П. в.; их используют преимущественно для синтеза алкидных смол, эпоксиэфиров и др., а также как пластифицирующие добавки к синтетич. П. в. (см. *Масла растительные*).

Наряду с органическими возрастающее значение приобретают элементоорганич. П. в., в частности кремнийорганические полимеры (см. *Кремнийорганические лаки и эмали*). Из неорганических веществ некоторое применение находит жидкое стекло (см. *Силикатные краски*).

Большинство П. в. — реакционноспособные олигомеры разветвленного или линейного строения (алкидные, феноло-формальдегидные, полиэфирные и эпоксидные смолы, нек-рые сополимеры акрилатов и др.). В качестве П. в. используют также сравнительно низкомолекулярные полимеры, обычно не содержащие реакционноспособных групп (нитроцеллюлозу, термопластичные полиакрилаты, перхлорвиниловые смолы и др. хлорсодержащие полимеры).

Ок. 90% П. в. используют в виде р-ров в летучих органич. растворителях (см. *Растворители лакокрасочных материалов*). Для таких П. в. справедливо эмпирич. правило — «подобное растворяется в подобном». Напр., полярные гидроксилсодержащие пленкообразующие обычно хорошо растворимы в спирте, неполярные — в неполярных углеводородах. Нек-рые П. в. применяют без растворителей (напр., высыхающие растительные масла, в виде водных р-ров (напр., водорастворимые синтетич. смолы) или водных дисперсий (напр., поливинилацетат, полиакрилаты).

Функции П. в. в порошковых красках выполняют высокомолекулярные полимеры, напр. поливинилбутираль. Нанесенные на твердую поверхность мономеры (стирол, акрилаты) также могут образовывать пленки под действием облучения мощным пучком электронов (см. *Лакокрасочные покрытия*).

В зависимости от характера процессов, протекающих при пленкообразовании, различают П. в. двух типов: 1) непревращаемые (неотверждаемые, термопластичные, обратимые); 2) превращаемые (отверждаемые, терморезистивные, необратимые). Первые не претерпевают при высыхании химич. превращений и образуют пленку в результате физич. процессов: испарения органич. растворителя, воды и др. Превращаемые П. в. содержат в макромолекуле функциональные группы (гидроксильные, карбоксильные, эпоксидные, аминогруппы, двойные связи) и образуют пленку в результате химич. процессов — поликонденсации или полимеризации.

П. в. должны обладать след. общими свойствами: 1) хорошо смачивать защищаемую поверхность и легко и равномерно распределяться на ней; 2) не содержать водорастворимых веществ, к-рые могут вызывать коррозию металла; 3) высыхать (отверждаться) при комнатной или повышенной (80—200 °С) темп-ре за сравнительно короткое время (от нескольких мин до 1 сут). В пигментированных лакокрасочных материалах (*красках, грунтовках, шпательках*) П. в. должны смачивать поверхность частиц пигментов и наполнителей, адсорбироваться на этих частицах и служить дисперсионной средой (связующим). После нанесения на поверхность П. в. должны прочно удерживать диспергированные частицы в формирующейся пленке силами адгезии, действующими на границе раздела пигмент — пленкообразующее.

Пленки непигментированных П. в. прозрачны; они м. б. бесцветными или иметь окраску от желтой до коричневой (исключение — черные и непрозрачные пленки битумов — см. *Битумные лаки*). Темная окраска сильно ограничивает применение П. в. Большинство П. в. образует блестящие пленки; блеск нек-рых пленок м. б. усилен полированием.

Для достижения необходимого комплекса свойств лаков, пигментированных материалов и покрытий на их основе широко используют совмещение в лакокрасочном материале двух и более П. в. При таком совмещении может происходить не только смешение, но и химич. взаимодействие различных П. в. Вводя в макромолекулу П. в. полярные функциональные группы (гидроксильные, метилольные, карбоксильные) или, наоборот, блокируя эти группы алкильными или арильными радикалами, можно регулировать растворимость, а также совместимость различных П. в.

Широкое использование в качестве П. в. реакционноспособных олигомеров обусловлено не только хорошим качеством пленок, но также и растворимостью олигомеров во многих растворителях. Кроме того, олигомеры, вследствие их сравнительно небольшой мол. массы, образуют маловязкие конц. р-ры, к-рые после разбавления до рабочей вязкости могут содержать 30—50% П. в. (по массе). Благодаря этому при нанесении одного слоя лакокрасочного материала возможно образование пленки толщиной 15—35 мкм.

При использовании р-ров олигомеров в реакционноспособных растворителях (напр., полиалкиленгликоль-маленатов в стироле или в диметакриловом эфире триэтиленгликоля) П. в. сополимеризуется с растворителем (см. *Полиэфирные лаки и эмали*). При однократном нанесении таких р-ров можно получить пленку толщиной до 500 мкм, исключить потери растворителей и улучшить условия труда.

Наряду с природными водорастворимыми П. в. — казенном, декстрином и др. (см. *Клеевые краски*), к-рые издавна используют при изготовлении строительных и художественных красок, все более широко применение находят водорастворимые синтетич. олигомеры (алкидные, феноло- и amino-формальдегидные смолы и др.). На основе этих П. в. изготавливают лакокрасочные материалы, не содержащие токсичных и горючих растворителей и пригодные для нанесения высокопроизводительными методами, в частности электроосаждением (см. *Водорастворяемые грунтовки и эмали, Лакокрасочные покрытия*).

При изготовлении лакокрасочных материалов на основе полимеров исходят из необходимости получения р-ра рабочей вязкости с концентрацией П. в. не менее 10—15% (по массе). Этим определяется выбор оптимальной мол. массы полимера, т. к. применение полимеров со слишком низкой мол. массой может не обеспечить требуемой прочности пленки; использование же менее конц. р-ров практически нецелесообразно из-за большого расхода растворителя и образования при однократном нанесении очень тонких пленок. Полимеры обычно хуже растворяются, чем олигомеры, и выбор растворителей для них затруднен. В отличие от олигомеров, полимеры образуют непревращаемые (обратимые) пленки, обладающие низкой стойкостью к действию растворителей и повышенных темп-р. Достоинство таких П. в. — способность высыхать при комнатной или сравнительно невысокой (60—80 °С) темп-ре в короткие сроки. Применение водных дисперсий (латексов) высокомолекулярных полимеров (поливинилацетата, сополимера стирола с бутадиеном и др.) позволяет не только исключить органич. растворители, но и получать системы с содержанием сухого остатка 50—60% (см. *Эмульсионные краски*).

Важнейшие характеристики пленок — адгезию к подложке, твердость, прочность при растяжении и из-

Наиболее распространенные пленкообразующие вещества

Пленкообразующее	Растворитель	Условия высухания		Способность к образованию необратимой пленки	Адгезия пленки к металлу	Условия эксплуатации пленок
		температура, °C	время, ч			
Природные материалы и продукты их переработки						
Растительные и животные клеи	Вода	18-20	2	Не способны	—	Внутри помещения
Высыхающие растительные масла	—	18-20	24	Способны	Хорошая	Внутри помещения и на открытом воздухе
Природные смолы (копалы, янтарь, эфирные канифоли) в сочетании с растительными маслами	Скипидар, уайт-спирит	18-20 130-180	24 0,5-3	То же	То же	То же
Битумы, гудроны, пеки	Сольвент, ксилол	18-20	3	Не способны	»	Внутри помещения, в воде, в к-тах, щелочах
Битумы и гудроны в сочетании с растительными маслами	То же	120-200	0,5-1	Способны	»	Внутри помещения и на открытом воздухе
Нитроцеллюлоза	Ацетон, сложные эфиры	18-20	1	Не способна	Плохая	Внутри помещения, на открытом воздухе, в бензине
Хлоркаучук	Ароматич. углеводороды, сложные эфиры, кетоны	18-20	2-3	Не способен	Удовлетворительная	Внутри помещения, на открытом воздухе, в воде, в к-тах, щелочах
Циклокаучук	Алифатич. и ароматич. углеводороды	18-20	2-3	Способен	Хорошая	При темп-рах до 200 °C, в воде, в к-тах, щелочах
Синтетические продукты						
Алкидные смолы	Сольвент, ксилол, уайт-спирит и их смеси	18-20 70-200	24-48 1-6	Способны	Хорошая	Внутри помещения и на открытом воздухе
Полиэфирные смолы	Стирол, акрилаты	18-20 60-70	24 0,5-1	То же	—	Внутри помещения
Мочевинно-формальдегидные смолы в сочетании с алкидными смолами и др. полиэфирными	Смесь бутанола с ксилолом	18-20 100-130	2 1-1,5	То же*	Удовлетворительная	Внутри помещения
Меламино-формальдегидные смолы в сочетании с алкидными смолами	То же	90-130	0,5-1,5	Способны	То же	На открытом воздухе
Феноло-формальдегидные смолы (резольные)	Спирт	18-20	24	»	»	Внутри помещения, при темп-рах 160-170 °C, в к-тах
Феноло-формальдегидные смолы в сочетании с растительными маслами	Ароматич. углеводороды, ацетон, сложные эфиры, бутанол	18-20 150-180	24 1-2	»	Хорошая	На открытом воздухе (в грунтовках)
Эпоксидные смолы	Кетоны, сложные эфиры, этилцеллозольв	150-190	1-3	Способны**	»	Внутри помещения, при темп-рах 160-170 °C, в к-тах, щелочах
Эпоксидные смолы	Ароматич. углеводороды	18-20 150	24 1	Способны	»	На открытом воздухе (в грунтовках) и внутри помещения
Фурановые смолы	Смесь ацетона со спиртом (1:1)	18-20	4-5 (с последующей выдержкой 7-8 сут)	»	»	При темп-рах 150-160 °C, в к-тах, щелочах
Полиорганосилоксаны	Ароматич. углеводороды и их смеси с эфирами, спиртами, кетонами	150-200	1-2	»	Удовлетворительная	При темп-рах от -50 до 200-250 °C, в действии солнечной радиации, тропич. влажности
Перхлорвиниловые смолы	Сложные эфиры, кетоны	18-20 60	1,5-3 1	Не способны	Плохая	Внутри помещения, на открытом воздухе, непродолжительно в к-тах и щелочах
Сополимеры винилхлорида с винилиденхлоридом	То же	18-20 60	1,5-3 1	Не способны	Удовлетворительная	В к-тах и щелочах
Сополимеры винилхлорида с винилацетатом	»	18-20 60	1,5-3 1	То же	Хорошая	Внутри помещения, на открытом воздухе, в воде
Акриловые сополимеры термопластичные	Кетоны, сложные эфиры, ароматич. углеводороды	18-20	1-2	То же	То же	Внутри помещения, на открытом воздухе
Акриловые сополимеры термоактивные	Бутанол	80-100	4	Способны	То же	То же
Поливинилацетаты	Спирт	18-20	3-5	Не способны	То же	В бензине, маслах
Поливинилацетаты в сочетании с меламино-формальдегидными смолами	Смесь этилового спирта с циклогексаном или этилцеллозольвом	120	1-4	Способны	То же	То же

Продолжение табл.

Пленкообразующее	Растворитель	Условия высухания		Способность к образованию неоратимой пленки	Адгезия пленки к металлу	Условия эксплуатации пленок
		температура, °C	время, ч			
Полиуретаны	Кетоны, сложные эфиры	18—20 60—120	9—24 1,5—3	То же	То же	Внутри помещения, на открытом воздухе, при интенсивном истирании
Полимеры дивинилацетилена Поливинилацетат	Ксилол Вода***	18—20 18—20	12 2	То же Не способен	То же —	В воде Внутри помещения, на открытом воздухе
Сополимеры стирола с бутадиеном Фторсодержащие сополимеры (растворимые)	Вода*** Кетоны, сложные эфиры	18—20 150—200	2 1	То же Не способны	— Удовлетворительная	Внутри помещения Внутри помещения, на открытом воздухе, при температурах до 200 °C, в к-тах, щелочах, при высокой влажности

* Материалы холодной сушки отверждаются в присутствии кислотного катализатора. ** Отверждаются в присутствии отвердителя. *** Дисперсионная среда.

гибе, влагонепроницаемость, термостойкость и др. — можно варьировать, применяя П. в. соответствующего химич. состава, или модификацией П. в. Так, полярные группы в макромолекулах П. в. обуславливают хорошую адгезию пленок к металлич. поверхностям. Поэтому пленки, получаемые из реакционноспособных П. в., обычно превосходят по адгезии пленки на основе нереакционноспособных П. в. Адгезию последних можно повысить, добавляя в лакокрасочный материал П. в. с хорошей адгезией (напр., алкидные смолы в р-р нитроцеллюлозы), а также частичным омылением П. в. (напр., сополимера винилхлорида с винилацетатом) или применением сополимеров, в к-рых один из мономеров содержит карбоксильные или др. полярные группы.

Повышение гибкости пленок достигается внутренним пластифицированием П. в. в процессе их синтеза (напр., применением для поликонденсации моно- или бифункциональных соединений с длинной алкильной, этиленоксидной или пропиленоксидной цепью; выбором при сополимеризации соответствующих мономеров и их соотношений) или добавлением *пластификаторов* — эфиров фталевой, себаценовой, фосфорной к-т, хлорпарафина, касторового масла, невысыхающих алкидных смол и др.

Присутствие в макромолекулах П. в. бензольных, триазиновых или др. циклов способствует повышению твердости и термостойкости пленок, но одновременно приводит к снижению их гибкости. Такие же закономерности наблюдаются и при повышении функциональности П. в., приводящей к увеличению частоты сетки в отвержденной пленке. С увеличением гидрофильности П. в. (напр., при повышении содержания гидроксильных групп в их макромолекулах) и с уменьшением частоты сетки повышается влагонепроницаемость и ухудшаются электроизоляционные свойства пленок. Атомы Si, Al и др., присутствующие в макромолекулах элементоорганич. П. в., обуславливают термостойкость пленок; хлор- и фосфорсодержащие П. в. образуют огнестойкие, фторсодержащие П. в. — термо- и химстойкие покрытия.

Лит.: Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, 2 изд., Л., 1955; Пэй и Г. Ф., Технология органических покрытий, т. 1, Л., 1959; Шампетье Г., Рабата Э., Химия лаков, красок и пигментов, пер. с франц., т. 1, М., 1960; Верхованцев В. В., Водные краски на основе синтетических полимеров, Л., 1968; Соломон Д. Г., Химия органических пленкообразователей, пер. с англ., М., 1971; Гольдберг М. М., Материалы для лакокрасочных покрытий, М., 1972; Полимеризационные пленкообразователи, под ред. В. И. Елисеевой, М., 1971.

М. М. Гольдберг.

ПНЕВМОФОРМОВАНИЕ, формование сжатым воздухом (pneumoforming, Pneumatikverformung, formage pneumatique) — способ формования

листовых (иногда пленочных) термопластов. При П. заготовку листового материала закрепляют по контуру формы и нагревают до температуры, при которой полимер находится в *высокоэластическом состоянии*. После этого под действием подогретого и сжатого воздуха лист оформляется в изделие (рис. 1). Для облегчения формования, особенно при переработке толстых листов, П. можно комбинировать с механич. формованием (напр., в прессах) или с *вакуумформованием*, т. е. создавать в полости формы разрежение.

Машины для изготовления изделий методом П. классифицируют: 1) по степени автоматизации — на машины с ручным управлением, машинно-автоматы и машины-полуавтоматы (автоматы используют гл. обр. для массового производства небольших изделий); 2) по числу рабочих позиций — на однопозиционные (все технологич. операции осуществляются последовательно на одном и том же участке агрегата) и многопозиционные (производимые машиной технологич. операции осуществляются одновременно на раз-

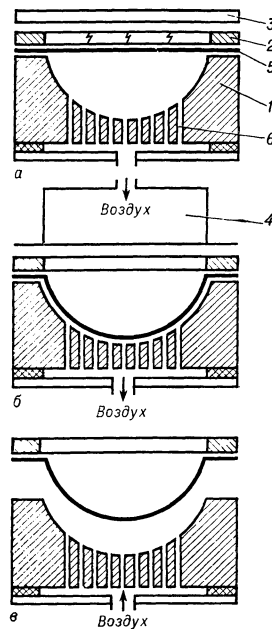


Рис. 1. Схема негативного формования: а — нагрев; б — формование (вытяжка); в — выталкивание; 1 — матрица; 2 — зажимная рама; 3 — нагреватель; 4 — пневмокамера; 5 — заготовка; 6 — каналы для воздуха.

личных участках агрегата). Машины с числом позиций более трех подразделяют на роторные, или карусельные (позиции размещены на вращающемся столе), и ленточные (позиции размещены на транспортере).

Оборудование для П. имеет след. общие элементы: нагревательные и зажимные устройства, систему смыкания, пневмосистему, оформляющий инструмент и станину. Для разогрева заготовок применяют тепло-радиационные нагреватели и термокамеры, в к-рых теплоносителем служит горячий воздух. С помощью тепло-радиационных нагревателей (стационарных или подвижных) может осуществляться одно- или двухсторонний разогрев заготовки. Рабочими органами нагревателей обычно являются элементы сопротивления или кварцевые лампы. Широко применяют нагреватели со сплошными, фигурными и сетчатыми экранами.

В большинстве конструкций машин предусматривается регулировка расстояния между нагревателем и заготовкой; часто регулируется также темп-ра в отдельных зонах нагревательных элементов.

Зажимное устройство (рама) служит для прочного закрепления заготовки, а часто и для герметизации формовочной камеры и пневмокамеры. Зажим листа в раме производится с помощью запорных устройств с ручным или пневматич. приводом. Конструкция этих устройств должна обеспечивать равномерное распределение усилий по всей поверхности стыка.

Система смыкания необходима для надежного уплотнения пневмокамеры, зажимного устройства с листом и формовочной камерой при оформлении изделия. Для создания необходимого усилия используют пресовое устройство с механич., пневматич. или гидравлич. приводом.

Пневмосистема состоит из компрессора, ресивера, редукторов давления, клапанов и трубопроводов и служит для подачи сжатого воздуха при формировании заготовки. Сжатый воздух часто используют также для привода органов машины.

К оформляющему инструменту относятся формы (матрицы, пуансоны), специальные съемные устройства для создания поднутрений, диафрагмы (тонкие пластины из резины на основе натурального каучука). Диафрагмы применяют обычно при изготовлении крупногабаритных изделий для уменьшения их разнотолщинности, а также для лучшего оформления поверхности изделия, не входящей в непосредственный контакт с матрицей или пуансоном. Избыточное давление при формировании с применением диафрагмы создают обычно с помощью воздушно-паровой смеси, к-рая является одновременно и теплоносителем при разогреве листовой заготовки. Основным недостатком диафрагм — недолговечность. В ряде случаев (как правило, при формировании упаковки) в качестве оформляющего инструмента используют сам объект упаковки — прототип. При определении размеров оформляющего инструмента учитывают возможность усадки изделия при его охлаждении.

Выбор материала формы зависит от требуемой чистоты поверхности изделия и срока эксплуатации формы. Материалом для форм, рассчитанных на короткие сроки службы, служит дерево твердых пород. Для улучшения качества рабочих поверхностей такие формы часто покрывают эпоксидными смолами. Формы со средними сроками службы отливают из фенольных или эпоксидных смол, армированных стеклотканью или металлом. Для длительных сроков службы применимы металлич. формы, гл. обр. из алюминиевых и магниевых сплавов. В этих случаях применяют также формы из бетона или гипса, покрытые металлом, нанесенным гальванич. способом. Формы, изготовленные из материалов с высокой теплопроводностью, имеют каналы для циркуляции хладагента, чаще всего воды.

При получении небольших партий изделий применяют, как правило, необогреваемые пуансоны, изготовляемые из материала с низкой теплопроводностью (дерево, пластмасса). Однако в результате соприкосновения холодного пуансона с листом термопласта темп-ра соответствующих участков заготовки все же снижается. Следствием этого м. б. появление пятен на изделии, а также несколько большая толщина его дна по сравнению с толщиной стенок. При использовании металлич. обогреваемого пуансона материал при вытяжке проскальзывает по пуансону и распределяется по его поверхности более равномерно. Темп-ра пуансона должна быть ниже темп-ры, при к-рой лист термопласта начинает прилипать к нему, т. к. в противном случае резко ухудшается взаимное проскальзывание пуансона и формируемой заготовки.

Станины машин для П. состоят обычно из легкой, малонагруженной металлич. конструкции с более

массивной пресовой частью системы смыкания, т. к. усилие смыкания составляет в отдельных случаях миллионы n (сотни mc).

Пневмоформовочные агрегаты снабжают устройствами для вырубki изделия, пробивки отверстий, отгиба борта, заполнения отформованной тары сыпучим или жидким продуктом и ее закупорки, предварительной двухосной вытяжки заготовки. Зачистку мелких деталей можно производить на ленточных или дисковых зачистных станках. Для крупных деталей, обработка к-рых на стационарных станках неудобна, применяют ручные шлифовальные машины с пневмо- или электроприводом. При обработке изделий со сложным профилем линии зачистки применяют ручные методы, чаще всего опиливание.

Листовой материал (полуфабрикат) толщиной до 1,5—2 мм разрезают на заготовки на гилотинных ножницах; хрупкий материал такой же толщины (напр., полиметилметакрилат) разрезают на строгальном станке или специальным резаком вручную. Листы толщиной 3—10 мм распиливают на дисковых или ленточных пилах; последние применяют также для распиливания более толстых листов и получения фигурных заготовок. При раскрое листа дают припуск (10—40% от полезной площади заготовки), необходимый для крепления заготовки в зажимной раме пневмоформовочной машины и обеспечения зазора между этой рамой и наружным контуром оформляющего инструмента (зазор необходим для более равномерного распределения материала заготовки по стенкам изделия).

В ряде случаев для получения изделий с улучшенными физико-механич. свойствами заготовку подвергают предварительной двухосной ориентации. Эта операция может осуществляться как на специальных машинах, так и с помощью приспособлений, входящих в состав формирующих агрегатов.

Основными методами пневмоформования являются негативное, позитивное и свободное. Наибольшее практич. значение имеют различные комбинации этих методов (напр., негативно-позитивное), т. к. при использовании каждого из них в отдельности не удается получить высококачественное изделие с большой глубиной вытяжки.

При негативном формировании, или формировании в матрицу (см. рис. 1), заготовку 5 укрепляют в зажимной раме 2 и нагревают. Затем над заготовкой устанавливают пневмокамеру 4 и создают избыточное давление, под действием к-рого лист термопласта принимает форму будущего изделия. Для фиксации полученной формы изделие охлаждают. Негативное П. позволяет получать изделия, наружная поверхность к-рых воспроизводит форму, размер и рисунок внутренней поверхности матрицы.

При позитивном формировании вместо матрицы в формовочную камеру устанавливают выпуклый оформляющий пуансон, форма, размер и рисунок к-рого воспроизводятся на внутренней поверхности изделия. Формование на пуансонах с выпукло-вогнутой поверхностью наз. негативно-позитивным.

При свободном формировании заготовка, предварительно нагретая и укрепленная над так наз. проёмой (зажимной рамой, имеющей специальную прорезь), формируется, не входя в контакт ни с оформляющим инструментом, ни с пневмокамерой. При достижении необходимой глубины вытяжки термопласта давление воздуха уменьшают и поддерживают постоянным до полного остывания изделия. В этом случае формообразование происходит за счет равновесия между напряжением, возникающим в формируемом термопласте, и избыточным давлением воздуха, приложенным к заготовке. Свободное формирование применяют, как правило, для получения изделий с высокими оптическими свойствами.

ку не может превышать $0,1 \text{ Мн/м}^2$ (1 кгс/см^2). При большой толщине заготовки такое давление оказывается недостаточным для полного оформления изделия. В этих случаях необходимо применять метод П., позволяющий варьировать избыточное давление в широких пределах.

Все изделия, полученные методом П., имеют разнотолщинность. При использовании этого метода практически невозможно получить деталь с заданным «законом» изменения толщины стенки, трудно получить и идеально равнотолщинную деталь. Кроме того, в изделиях, полученных методом П., сохраняются высокие остаточные напряжения. Это обуславливает недостаточную стабильность изделий при их эксплуатации в условиях повышенных темп-р. Применение метода *литья под давлением* позволяет получать изделия с заданным «законом» изменения толщины стенки и с меньшими остаточными напряжениями. Однако получение тонкостенных изделий литьем под давлением весьма затруднено, в то время как метод П. дает возможность получать изделия с самой различной толщиной стенки. Литье под давлением крупногабаритных изделий связано с конструктивно-технологич. трудностями, применяемые машины громоздки (см. *Литьевые машины*), требуют использования узлов смыкания большой мощности; цикл изготовления изделий очень длительный. Прямые капитальные затраты при организации производства крупногабаритных изделий методом литья под давлением в 4—5 раз больше, чем при использовании метода П. Благодаря малой стоимости оснастки П. предпочтительнее литья под давлением при производстве малых партий изделий.

Методом П. получают обширный ассортимент изделий технич. и бытового назначения: детали для остекления негерметизированных кабин самолетов, изделия санитарно-технич. назначения (ванны, раковины и др.), контейнеры, различную упаковку, рельефные декоративные панели, часовые стекла, корпуса и др. детали холодильников и т. д.

Метод П. получил значительное распространение как в СССР, так и за рубежом. Напр., за период 1960—70 объем производства изделий этим методом в США возрос с 48 до 500 тыс. т.

Лит.: Бернхардт Э. [сост.]. Переработка термопластичных материалов, пер. с англ., М., 1965; Стрельцов К. Н., Пневматическая переработка термопластов, Л., 1963; е го же, Переработка листовых термопластов методом механоинформирования. Производство и переработка пластмасс, синтетических смол и стеклянных волокон, в. 7, 51 (1968).

Р. А. Салазкин, М. А. Шершнев.

ПОВЕРХНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА (surface active substances, oberflächenaktive Stoffe, agents tensio-actifs).

Содержание:

Введение	663
Классификация	664
Молекулярное строение и получение	665
Ионогенные ПАВ	665
Неионогенные ПАВ	666
Фторзамещенные ПАВ	670
Высокомолекулярные ПАВ	670
Свойства	671
Применение	677

Введение

Поверхностно-активные вещества — вещества, адсорбирующиеся на поверхности раздела двух фаз (тел) и образующие на ней слой повышенной концентрации (адсорбционный слой). При соответствующих условиях поверхностно-активным м. б. любое вещество, являющееся компонентом жидкого р-ра или газа (пара), поскольку оно способно под действием межмолекулярных сил сплываться на тех или иных межфазных поверхностях. Однако в понятие «поверхностно-активные вещества» (ПАВ) обычно вкладывают более узкий смысл, относя его лишь к группе органич. соединений,

адсорбция к-рых из их р-ров даже очень малой концентрации (десятые и сотые доли %) приводит к резкому снижению поверхностного (межфазного) натяжения на поверхности раздела р-ра с газом (паром), др. жидкостью или твердым телом. [Термин «поверхностное натяжение» принято употреблять по отношению к поверхности раздела конденсированной фазы с газом (собственным паром), а термин «межфазное натяжение» — по отношению к поверхности раздела двух конденсированных фаз].

Накопление и ориентация в адсорбционном слое молекул или ионов ПАВ — следствие их диффузии (двойственности свойств). Каждая молекула типичных ПАВ имеет олеофильную, или липофильную, часть (одну или несколько углеводородных радикалов) и гидрофильную часть (одну или несколько полярных групп). Олеофильная часть молекулы определяет ее тенденцию к переходу из полярной (напр., водной) среды в неполярную (напр., углеводородную), а гидрофильные группы, наоборот, удерживают молекулу в полярной среде или, если молекула находится в углеводородной фазе, определяет ее тенденцию к переходу в полярную среду. Т. обр., поверхностная активность ПАВ, растворенных в углеводородных жидкостях, обусловлена гидрофильными группами, а растворенных в воде — олеофильными (гидрофобными) радикалами.

Классификация

По типу гидрофильных групп ПАВ делят на ионные, или ионогенные, и неионные, или неионогенные.

Ионогенные ПАВ диссоциируют в р-ре на ионы, одни из к-рых обладают адсорбционной активностью, другие (противоионы) — адсорбционно не активны. Если адсорбционно активны анионы, ПАВ наз. анионными, или анионоактивными, в противоположном случае — катионными, или катионоактивными.

Нек-рые ПАВ содержат как кислотные, так и основные группы; такие ПАВ обладают амфотерными свойствами и в зависимости от рН среды проявляют себя как анионоактивные или как катионоактивные. Их наз. амфотерными, или амфолитными, ПАВ.

Неионогенные ПАВ не диссоциируют при растворении на ионы; носителями гидрофильности в них обычно являются гидроксильные группы и полигликолевые (полноксипропиленовые, или полиэтиленоксидные) цепи различной длины.

Существуют также ПАВ, в к-рых наряду с неионогенными гидрофильными атомными группами присутствуют ионогенные.

В отдельный класс выделяют фторуглеродные ПАВ (т. наз. фтортензиды) — соединения с полным или частичным замещением атомов водорода в гидрофобных радикалах на атомы фтора. Кр. того, как отдельную группу следует рассматривать в скомолекулярные ПАВ — адсорбционно активные водорастворимые полимеры ионогенного (полиэлектролиты) и неионогенного типов.

Все ПАВ можно разделить на две категории по типу систем, образуемых ими при взаимодействии с растворителем (водой в наиболее практически важном случае). К одной категории относятся мицеллообразующие (полуклоидные, мылоподобные) ПАВ, к другой — не образующие мицелл. ПАВ первой категории в р-ре выше нек-рой (определенной для каждого вещества) «критической» концентрации образуют *мицеллы*, т. е. молекулярные или ионные ассоциаты с числом молекул (ионов) от нескольких десятков до нескольких сотен. Ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) вещество находится в истинно растворенном состоянии, а выше ККМ — как в истинно растворенном, так и в мицеллярном.

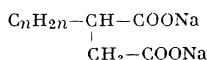
Мицеллы ПАВ находятся в обратимом термодинамич. равновесии с молекулами; при разбавлении р-ра они распадаются, а при увеличении концентрации вновь возникают. Обычно такие р-ры обладают моющей способностью. ПАВ второй категории не образуют мицелл ни в р-рах, ни в адсорбционных слоях. При любой концентрации они находятся в истинно растворенном состоянии.

Молекулярное строение и получение

Ионогенные ПАВ. Анионоактивные вещества в составляют большую часть мирового производства ПАВ. Промышленные ПАВ этого типа можно разделить на след. основные группы: карбоновые к-ты и их соли (мыла), алкилсульфаты (сульфоэфир), алкилсульфонаты и алкиларилсульфонаты, прочие продукты.

В производстве мыл и многих ионо- и неионогенных мылоподобных ПАВ используют карбоновые к-ты, получаемые гидролизом из растительных и животных жиров, и синтетич. жирные к-ты. Промышленное значение имеют также смоляные и жирные к-ты таллового масла — побочного продукта целлюлозного производства — и смоляные к-ты канфоли, среди к-рых преобладает абетиновая.

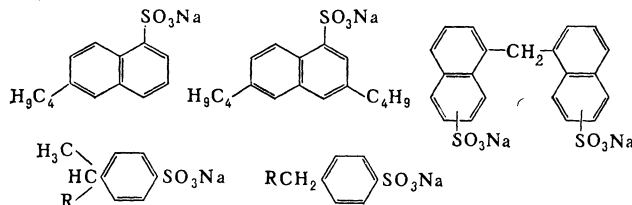
Наибольшее значение как ПАВ из солей монокарбоновых к-т имеют мыла (натриевые, калиевые и аммонийные) жирных к-т RCOOH , где R — насыщенный или ненасыщенный нормальный алифатич. радикал с числом атомов углерода 12—18, и мыла (натриевые, реже калиевые) смоляных к-т. Практич. значение имеют также дикарбоновые к-ты, напр. алкенилтарные, получаемые в промышленности непредельных углеводов с малеиновым ангидридом, и их соли общей формулы



где $n = 8 - 16$. ПАВ типа алкилароматических карбоновых кислот и их солей имеют ограниченное применение.

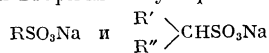
Алкилсульфаты синтезируют обычно сульфотерификацией высших жирных спиртов или α -олефинов с последующей нейтрализацией соответственно первичных или вторичных алкилсерных кислот.

Алкиларилсульфонаты, гл. обр. моно- и диалкилбензолсульфонаты, а также моно- и диалкилнафталинсульфонаты составляют большую часть синтетич. анионоактивных ПАВ. Ниже приведены типичные поверхностно-активные сульфонаты на основе бензола и нафталина:



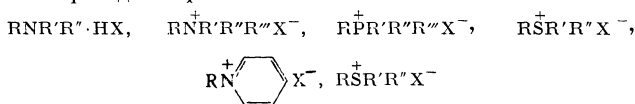
где R — алкильные радикалы с числом атомов углерода 8—18. Синтез этих веществ включает получение алкилароматич. углеводов, их сульфирование и нейтрализацию сульфокислот.

Алкилсульфонаты обычно получают из насыщенных углеводов $\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$ нормального строения, к-рые сульфохлорируют или сульфоокисляют с последующим омылением или нейтрализацией продукта. Выпускают первичные и вторичные сульфонаты:



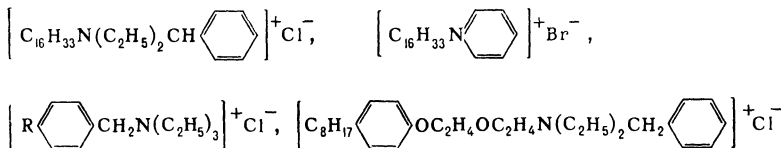
Помимо карбоксильных, сульфозфирных и сульфогрупп, в молекулярную структуру анионоактивных ПАВ могут входить кислотные или соответствующие солевые группы др. типов. Известны такие ПАВ, как органич. фосфаты, фосфонаты, тиофосфаты, арсенаты и др.

Катионоактивные ПАВ можно разделить на след. основные группы: амины различной степени замещения и четвертичные аммониевые основания, др. азотсодержащие основания (гуанидины, гидразины, гетероциклич. соединения и т. д.), четвертичные фосфониевые и третичные сульфониевые основания. Ниже приведены ф-лы типичных катионоактивных ПАВ:



где R — алифатич. радикал $\text{C}_{10} - \text{C}_{18}$; R', R'' и R''' — короткие алифатич., алкилароматич. или ароматич. радикалы (напр., группы CH_3- , C_2H_5- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$, C_6H_5-), в случае аминокислот R' и R'' м. б. атомами водорода; X — анионы (хлорид, бромид, сульфат, ацетат и др.; в щелочном р-ре — гидроксил-ионы).

Сырьем для катионоактивных ПАВ, имеющих хозяйственное значение, служат амины, получаемые из жирных к-т и спиртов, алкилгалогенидов, а также алкилфенолов. Четвертичные аммониевые соли синтезируют из соответствующих длинноцепочечных галоидных алколов реакцией с третичными аминами, из аминов хлоралкилированием или др. путями из синтетич. спиртов, фенолов и фенольных смесей. Примерами таких четвертичноаммониевых ПАВ могут служить приведенные ниже соединения:

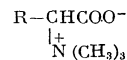


Большое значение как катионоактивные ПАВ и как исходные продукты в синтезе неионогенных ПАВ (см. ниже) имеют не только моно-, но и диамины, полиамины и их производные.

Амфотерные ПАВ м. б. получены из анионоактивных введением в них аминогрупп или из катионоактивных введением кислотных групп.

Такие соединения, например $\text{RNHCH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ и $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa})_2$, получают взаимодействием первичного амина и метилакрилата с последующим омылением сложноэфирной группы щелочью.

Среди амфотерных ПАВ много веществ с различными типами кислотных и основных групп и разным их соотношением; есть и внутримолекулярные соли, напр. алкилбетаны:



Пром-стью амфотерные ПАВ выпускаются в небольшом количестве, и их потребление расширяется медленно.

Неионогенные ПАВ. Это наиболее перспективный и быстро развивающийся класс ПАВ. Не менее 80—90% таких ПАВ получают присоединением окиси этилена к спиртам, алкилфенолам, карбоновым к-там, аминам и др. соединениям с реакционноспособными атомами водорода.

Полиоксипропиленовые эфиры алкилфенолов — самая многочисленная и распространенная группа неионогенных ПАВ, включающая более сотни торговых названий (из отечественных про-

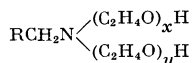
дуктов наиболее известны препараты ОП-4, ОП-7 и ОП-10). Типичное сырье — октил-, nonил- и додецил-фенолы; кр. того, используют крезолы, крезильную к-ту, β -нафтол и др. Если в реакцию взят индивидуальный алкилфенол, готовый продукт представляет собой смесь ПАВ общей ф-лы $R_C_6H_4O(CH_2CH_2O)_mH$, где m — степень оксиэтилирования, зависящая от молярного соотношения исходных компонентов.

Полиоксипропиленовые эфиры жирных к-т $RCOO(CH_2CH_2O)_mH$ синтезируют прямым оксиэтилированием к-т или этерификацией к-т предварительно полученным полиэтиленгликолем.

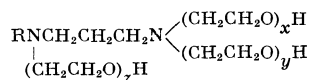
Полиоксипропиленовые эфиры спиртов $RO(CH_2CH_2O)_mH$ приобрели важное промышленное значение, т. к. они легко поддаются биохимич. разложению в природных условиях. Их получают оксиэтилированием высших жирных спиртов, реакцией алкилбромидов с моносоднатривой солью полиэтиленгликоля и др. путями.

Полиоксипропиленовые эфиры меркаптанов, как и спиртов, получают обычно оксиэтилированием третичных алкилмеркаптанов, а также первичных n -алкилмеркаптанов и нек-рых алкилбензолмеркаптанов. Наиболее распространен из них оксиэтилированный *трет*-додецилмеркаптан $C_{12}H_{25}S(CH_2CH_2O)_mH$. Эти продукты дешевы и устойчивы в нейтральных и щелочных р-рах, но их использование ограничено из-за характерного неприятного запаха.

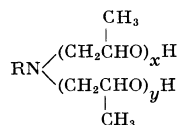
Полиоксипропиленовые производные алкиламинов составляют весьма разнообразную группу ПАВ, многие из к-рых выпускают в пром-сти. Эти ПАВ, будучи по своей природе катионоактивными, с увеличением длины полиоксипропиленовой цепи приобретают ярко выраженные свойства неионогенных веществ. Наиболее важны в практич. отношении продукты оксиэтилирования первичных n -алкиламинов, *трет*-алкиламинов и дегидроабетилламинов. Так, в США под названием «этомини» выпускают продукты на основе аминов, полученных из смеси природных жирных к-т или индивидуальных к-т алифатич. ряда:



где R — радикал $C_8 - C_{18}$; общее число этиленоксидных звеньев ($x + y$) варьирует от 5 до 20. Все большее значение приобретают «этодоурины», получаемые из акрилонитрила и n -алкиламинов:



Выпускают также продукты на основе полиэтиленглиаминов, напр. диэтилентриамины, но они не имеют широкого применения. В промышленном или полупромышленном масштабе производят ПАВ с третичными алифатич. радикалом $RC(CH_3)_2NH(CH_2CH_2O)_mH$, содержащим 12—22 атома углерода, и $m = 1 - 25$; полиоксипропилендегидроабетилламины (на основе к-т канифоли и таллового масла); полиоксипропиленовые производные аминов — «пропомини»:

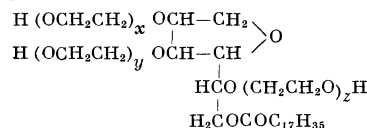


Полиоксипропиленалкиламиды $RCOHN(CH_2CH_2O)_mH$ и $RCO \begin{cases} (CH_2CH_2O)_x H \\ (CH_2CH_2O)_y H \end{cases}$

обычно получают оксиэтилированием амидов или предварительно полученных моно- или диэтилоламинов жирных к-т (лауриновой, пальмитиновой, олеиновой, стеариновой и др.).

Ряд неионогенных ПАВ получают на основе полиатомных спиртов, частично этерифицированных жирными к-тами. Используют спирты, содержащие от 2 до 6 гидроксильных групп, пентаэритрит, полиглицерины, углеводы. При оксиэтилировании к свободным гидроксильным группам исходного продукта присоединяются полиоксипропиленовые цепи разной длины.

Большой интерес представляют оксиэтилированные сложные моноэфиры ангидрогексина и жирных к-т (одно из торговых названий — «твини»), напр. полиоксипропиленсорбитанмоностеарат:

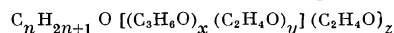


где $x + y + z = 20$.

Др. путь получения ПАВ из полиатомных спиртов — сначала оксиэтилирование, а затем этерификация.

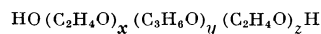
Практич. значение блоксополимеров окиси этилена и окиси пропилена как ПАВ постоянно возрастает. Их получают ступенчатой полимеризацией, используя в качестве «затравки» соединения, содержащие реакционноспособные атомы водорода.

Монофункциональные исходные соединения для синтеза таких ПАВ — одноатомные спирты, к-ты, меркаптаны, вторичные амины, N-замещенные амиды и др. Гидрофобной частью молекулы служит остаток исходного вещества, если оно имеет достаточно длинный алифатич. радикал, и полипропиленоксидный блок. Промышленный интерес из этой группы ПАВ представляют соединения общей ф-лы $RO(C_3H_6O)_x(C_2H_4O)_yH$, где R — остаток алифатич. спирта, $x = 7 - 11$; полиэтиленоксидный блок составляет 40—80% от общей массы молекулы. Выпускаются также ПАВ («тергиталы», США), в структуре к-рых гидрофобный блок содержит мономерные звенья разных типов:



где $n = 1 - 9$; отношение $x:y$ варьирует от 85:15 до 95:5; полиэтиленоксидный блок составляет 45—55% от массы всей молекулы.

Комплексом ценных технич. свойств обладают т. наз. «плуроники» (США, Франция); аналогичные отечественные продукты наз. «проксаноламы». Их получают последовательным присоединением к пропиленгликолю сначала окиси пропилена, а затем окиси этилена. Образуются сополимеры, состоящие из трех блоков:



где мол. масса полипропиленоксидной (гидрофобной) части не менее 900 ($y \geq 15$), а оба полиэтиленоксидных блока (гидрофильная часть) составляют от 20 до 90% мол. массы соединения. Промышленные марки плюроники и их состав приведены на рис. 1.

Помимо плюроники на основе бифункционального исходного соединения выпускают др. ПАВ, в том числе плуродаты (США). Они имеют такое же строение, как и плюроники, но средний гидрофобный блок содержит 10% этиленоксидных звеньев, а боковые гидрофильные — 10% оксипропиленовых звеньев. Исходными веществами с тремя функциональными группами в синтезе блоксополимерных неионогенных

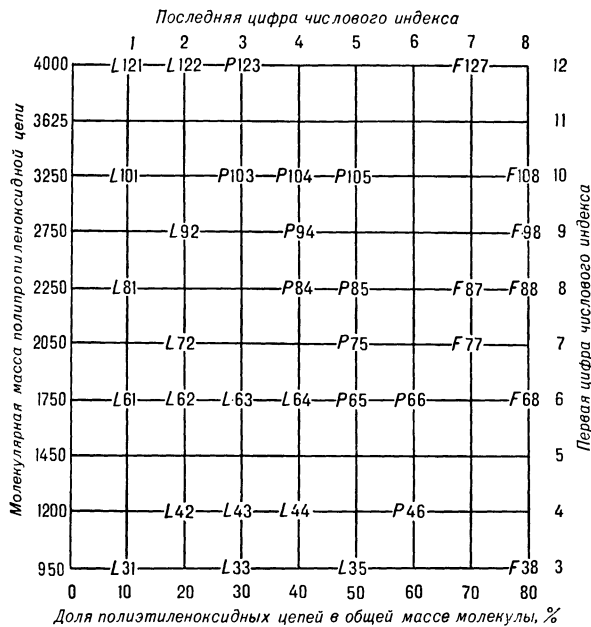
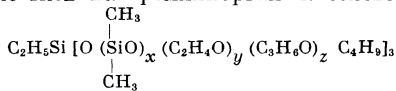
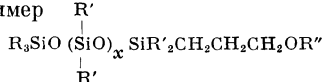


Рис. 1. Торговые марки и состав блоксополимерных ПАВ — «плюроники». Буквенный индекс указывает на физич. состояние продукта: L — жидкий, P — пастообразный, F — хлопьевидный.

ПАВ могут быть глицерин и др. В США, напр., выпускают такие ПАВ на кремнийорганич. основе:

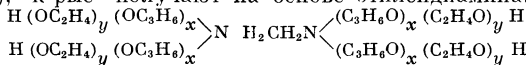


где каждая из 3 алкиленоксидных цепей содержит по 50% этиленоксидных и пропиленоксидных звеньев и заканчивается бутокси группой. Более устойчив к гидролизу сополимер



где R'' — полиалкиленоксидная цепь, R и R' — алифатич. радикалы.

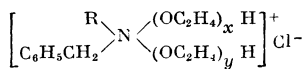
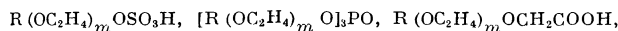
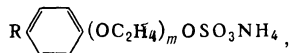
Из тетрафункциональных соединений для синтеза блоксополимерных ПАВ чаще всего используют алифатич. первичные диамины. Наиболее известны тетроники (отечественные аналоги — проксаминь), к-рые получают на основе этилендиамина:



Мол. масса каждой полипропиленоксидной цепи 225—6250, полиэтиленоксидные цепи составляют 20—90% от общей массы продукта.

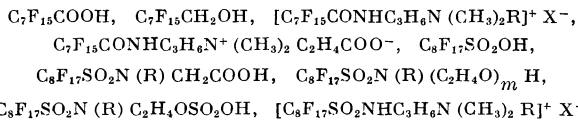
Получают также блоксополимеры окисей алкилена на основе пентаэритрита, диэтилентриамина, гекситов (сорбита и маннита), сахарозы и др.

Неионогенные ПАВ различных типов используют как исходные продукты для получения ряда ионогенных ПАВ. На основе оксиэтилированных алифатич. спиртов, алкилфенолов и др. рассмотренных выше веществ синтезируют поверхностно-активные сульфаты, фосфаты, карбоксилаты и четвертичные аммониевые соединения:



К большинству оксиэтилированных продуктов можно присоединить акрилонитрил с последующим переводом полученного амина в четвертичное аммониевое основание обычными методами.

Фторзамещенные ПАВ составляют обширный класс соединений, промышленное использование к-рых стало возможным лишь в последние годы. Многие фторзамещенные ПАВ разных типов получают на основе фторангидридов перфторкарбоновых и перфторсульфоновых к-т. Нек-рые из них приведены ниже:

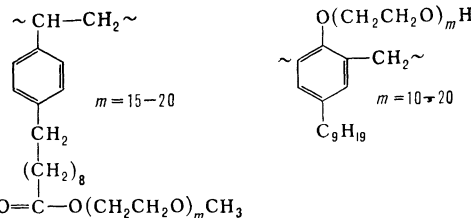


Высокомолекулярные ПАВ — растворимые карбоили гетероцепные полимеры ионогенного или неионогенного типа с мол. массой от нескольких тысяч до нескольких сотен тысяч. Среди них есть природные соединения (белки, альгинаты, пектиновые вещества и т. д.), продукты химич. обработки природных полимеров (напр., производные целлюлозы) и синтетич. полимеры.

В структуре типичных высокомолекулярных ПАВ должно быть четкое разграничение гидрофильных и гидрофобных участков, как, напр., в рассмотренных выше блоксополимерах окисей этилена и пропилена. ПАВ являются сополимерами или гомополимерами, в к-рых вдоль длинной гидрофобной основной цепи расположены через определенные интервалы гидрофильные боковые цепи или группы. Типичные представители анионоактивных ПАВ этой группы — полиакриловая и полиметакриловая к-ты, их соли и нек-рые производные, а также карбоксилсодержащие полимеры на основе поливинилового спирта, полиакриламида, сополимеров малеинового ангидрида с др. непредельными соединениями. Поверхностной активностью обладают сульфированные и сульфозэтерифицированные полимеры (полистирол, поливиниловый спирт, оксиэтилированный поликонденсат *n*-алкилфенола с формальдегидом и др.).

Катионоактивные полимерные ПАВ получают хлорметилированием, а затем аминированием полистирола, поливинилтолуола и др. виниловых полимеров. Особенно высока поверхностная активность солей полимерных четвертичных аммониевых оснований, в том числе солей поливинилпиридиния. Для получения высокомолекулярных ионогенных ПАВ — растворимых полиэлектролитов — пригодно большинство методов и исходных продуктов, к-рые применяют при синтезе ионообменных смол.

Неионогенные высокомолекулярные ПАВ можно получить оксиэтилированием практически из любого полимера, содержащего гидроксильные или др. функциональные группы с реакционноспособными атомами водорода. Так получены приведенные ниже соединения, обладающие нек-рыми свойствами мылоподобных веществ:



Нек-рые неионогенные поверхностно-активные полимеры не содержат полиэтиленоксидных групп, как в случае поливинилпирролидона.

Свойства

Поверхностная активность, т. е. способность понижать в результате адсорбции свободную поверхностную энергию — важнейшее общее свойство ПАВ. В случае обратимой (термодинамически равновесной) адсорбции количественным выражением поверхностной активности м. б. наибольшее значение производной поверхностного натяжения по концентрации, к-рое, в соответствии с адсорбционным ур-нием Гиббса, определяется наибольшим значением отношения поверхностного избытка (количества адсорбированного вещества) Γ к равновесной концентрации c :

$$G_m = \left(- \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_m = RT \left(\frac{\Gamma}{c} \right)_m$$

G_m — поверхностная активность в гиббсах (1 гиббс = эрг·см·моль⁻¹, σ — поверхностное натяжение, эрг·см²; c — концентрация, моль·см⁻³; Γ — адсорбция, моль·см⁻²; R — универсальная газовая постоянная, эрг·моль⁻¹·°C⁻¹; T — абсолютная темп-ра, К; индекс m означает, что соответствующие величины имеют максимальное значение; знак минус перед производной указывает на падение значений σ с увеличением c .

В случае возможности экспериментального определения σ значения G_m находят графически или аналитически по тангенсу угла наклона касательной, проведенной к изотерме $\sigma(c)$ в точке, соответствующей $\left(- \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_m$. В отсутствие перегиба на кривой эта точка совпадает с началом изотермы (рис. 2), т. е. $G_m = \left(- \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_{c=0}$. Если же изотерма в области малых концентраций имеет S-образный вид, что характерно

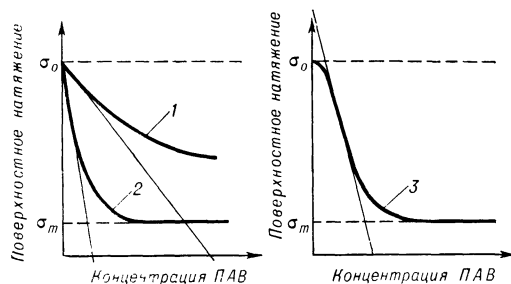


Рис. 2. Типичные изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ: 1 — не образующих мицелл; 2, 3 — мицеллообразующих.

для высокоактивных веществ (высших членов гомологич. рядов ПАВ), касательную для определения G_m проводят в точке перегиба.

Определить поверхностную активность ПАВ, не образующих мицелл, можно с помощью уравнения Ш и ш к о в с к о г о, устанавливающего связь между понижением поверхностного натяжения и концентрацией вещества в р-ре:

$$\Delta \sigma = \sigma_0 - \sigma = b \ln \left(\frac{c}{a} + 1 \right)$$

где σ_0 и σ — соответственно поверхностное натяжение растворителя и р-ра; $b/a = (-\partial \sigma / \partial c)_m$. Постоянная b почти не меняется в пределах одного гомологич. ряда ПАВ, тогда как постоянная a при переходе от предыдущего (нижнего) члена гомологич. ряда к последующему (высшему) изменяется в одинаковое число раз. Эта закономерность обусловлена п р а в и л о м Т р а у б е — Д ю к л о, по к-рому при постоянной темп-ре поверхностная активность в гомологич. ряду

ПАВ возрастает в геометрич. прогрессии с возрастанием длины гидрофобного радикала на каждую метиленовую группу в нормальной углеводородной цепи. Напр., если $(G_m)_n$ — поверхностная активность n -го гомолога, а $(G_m)_{n+1}$ — следующего за ним, то $(G_m)_n / (G_m)_{n+1} = \beta = \text{const}$.

Значение коэфф. β определяется работой адсорбции и сильно зависит от темп-ры и свойств растворителя. Для большинства водных р-ров обычных ПАВ при 20 °C $\beta \approx 3,3 - 3,5$.

Поверхностную активность удобно оценивать по наибольшему понижению поверхностного натяжения $(\Delta \sigma)_m = \sigma_0 - \sigma_{\text{min}}$, деленному на соответствующую концентрацию — ККМ (c_m) в случае мицеллообразующих ПАВ. Минимальное поверхностное натяжение σ_{min} водных р-ров различных мылоподобных веществ на границе с воздухом при комнатной темп-ре обычно составляет 28—30 эрг·см⁻², поэтому для них $(\Delta \sigma)_m \approx \text{const}$ и, следовательно, приближенно поверхностная активность обратно пропорциональна ККМ:

$$G_m \sim \frac{1}{c_m}$$

Образование мицелл происходит в узком интервале концентраций, к-рый становится уже и определенной по мере удлинения гидрофобных радикалов. Выше ККМ увеличение содержания ПАВ сопровождается быстрым возрастанием равновесной концентрации мицелл без существенного изменения концентрации молекулярного р-ра вплоть до возникновения новых структурных изменений в системе.

Простейшие мицеллы типичных полукolloидных ПАВ, напр. солей жирных к-т, при концентрациях, не слишком превышающих ККМ, имеют сферoidalную форму. В водных р-рах центральная часть (ядро) таких мицелл образована углеводородными цепями, а поверхность занята гидратированными полярными группами. При повышении концентрации структура отдельных мицелл и системы в целом меняется. В области достаточно высоких концентраций возникают пластинчатые многослойные мицеллы, к-рые можно рассматривать как жидкокристаллич. образования смектич. типа (смектическими наз. жидкие кристаллы, в к-рых параллельно ориентированные палочковидные молекулы расположены слоями).

Структурные изменения в мицеллярных системах отражаются на их реологич. характеристиках. В области существования сферoidalных равномерно гидратированных и слабо взаимодействующих между собой мицелл системы практически не отличаются от ньютоновских жидкостей. Появление же в системе с ростом концентрации ПАВ анизометричных мицелл сопровождается резким возрастанием структурной вязкости (см. Вязкости аномалия), приводящей в нек-рых случаях к гелеобразованию, т. е. полной потере текучести.

Мицеллообразование, как и адсорбция, является следствием стремления системы принять состояние, отвечающее наименьшему значению свободной энергии. Это значит, что в соответствии с принципами термодинамики, мицеллы образуются при условии

$$\Delta Z_m = \Delta H_m - T \Delta S_m < 0$$

где ΔZ_m , ΔH_m и ΔS_m — изменения свободной энергии, теплосодержания (энтальпии) и энтропии системы в области ККМ. Значения ΔH_m для большинства ПАВ невелики и редко выходят за пределы $\pm 3 \text{ ккал/моль}$ при комнатных темп-рах. Поэтому уменьшение свободной энергии системы обусловлено, гл. обр., увеличением энтропии ΔS_m .

Одним из главных факторов, определяющих как поверхностную активность, так и ККМ водораствори-

мых ПАВ, является длина гидрофобного радикала. Для ряда гомологов справедливо ур-ние:

$$\lg c_m = A - Bn \quad (1)$$

где n — число атомов углерода в парафиновой цепи молекулы. При одинаковом n ККМ зависит от типа гидрофильной группы, а в случае неионогенных ПАВ — от числа этиленоксидных групп m в полиэтиленгликолевой цепи:

$$\lg c_m = A' - B'm \quad (2)$$

Постоянные ур-ний 1 и 2 для гомологич. рядов некр-ых ПАВ приведены в табл. 1.

Помимо молекулярной структуры ПАВ на ККМ сильно влияют состав растворяющей среды, характер и количество примесей (электролитов, полярных и неполярных органич. веществ). В случае ионогенных ПАВ установлена след. линейная зависимость

$$\ln c_m = -K \ln c_i + \text{const}$$

где c_i — общая концентрация противоионов; экспериментальная постоянная $K \approx 0,4 - 0,6$ для ПАВ с одной ионогенной группой в молекуле; в случае ПАВ с двумя ионогенными группами $K \approx 1$. ККМ ионогенных ПАВ с ростом темп-ры возрастает, неионогенных — понижается.

Для многих ПАВ существуют температурные пределы мицеллообразования. Так, ниже точки Крафта — темп-ры, соответствующей тройной точке, где

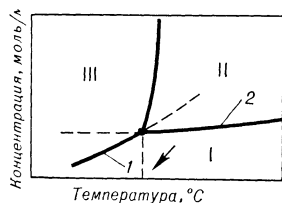


Рис. 3. Фазовая диаграмма растворов ПАВ вблизи точки Крафта: I — истинный, II — мицеллярный р-р (коллоидная дисперсия), III — твердая макрофаза, находящаяся в равновесии с истинным раствором; 1 — кривая растворимости, 2 — кривая ККМ; стрелкой указана точка Крафта.

в равновесии находятся истинный (молекулярный) р-р ПАВ, мицеллярная фаза (иногда ее наз. квазифазой) и макрофаза ПАВ в твердом кристаллич. или гелеобразном аморфном состоянии — существование мицелл термодинамически невыгодно. При темп-рах ниже точки Крафта в равновесии с насыщенным р-ром ПАВ находится только твердая макрофаза, выше точки Крафта — только мицеллы, к-рые обладают свойствами жидкой фазы (рис. 3). В узкой области темп-р вблизи тройной точки увеличение концентрации ПАВ может

Таблица 1. Постоянные уравнений (1) и (2) для некоторых гомологических рядов поверхностно-активных веществ*

Общая формула	A или A'	B или B'	Темп-ра, °C
$C_n H_{2n+1} COONa$	1,96 **	0,296**	20-70
$C_n H_{2n+1} OSO_3Na$	1,43	0,290	25-60
$C_n H_{2n+1} SO_3Na$	1,53	0,290	25-80
$C_n H_{2n+1} C_6H_4SO_3Na$	0,084	0,253	20-75
$C_n H_{2n+1} CH(COOK)_2$	1,30	0,219	20-25
$C_n H_{2n+1} NH_2 \cdot HCl$	1,51	0,286	25-60
$C_n H_{2n+1} N(CH_3)_3Br$	1,98	0,311	25-60
$C_n H_{2n+1} CHCOO^-$ $N^+(CH_3)_3$	2,75	0,469	27-60
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_mOH$	-4,40	0,009	25
$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_mOH$	-5,95	0,028	25
$C_9H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_mOH$	-4,54	0,014	55
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_mOSO_3Na$	-2,12	0,198	50
$C_{14}H_{27}(OC_2H_4)_mOSO_3Na$	-3,78	0,165	25

* В литературных данных м. б. расхождения. ** Приблизительно те же значения и для солей К.

несколько сместить эту точку в сторону более высоких температур.

Большинство неионогенных ПАВ не имеет точки Крафта, т. к. вплоть до темп-ры замерзания водной среды они сохраняют жидкое или жидкообразное состояние. Однако для них есть верхний температурный предел мицеллообразования — точка помутнения. Гидрофильность и, следовательно, растворимость неионогенных ПАВ сильно уменьшается при высоких темп-рах вследствие дегидратации. Поэтому при постепенном нагревании водные р-ры неионогенных ПАВ внезапно мутнеют в узком температурном интервале, а затем расслаиваются на две макрофазы.

С приближением к точке помутнения концентрационная область существования мицелл сужается и стенка агрегации (число молекул в мицелле) увеличивается. Выше точки помутнения мицеллы в системе отсутствуют. При малых концентрациях (до нескольких %) точка помутнения не зависит от содержания вещества в р-ре. Она понижается с уменьшением длины полиэтиленоксидных цепей в молекулах неионогенных ПАВ, а также при добавлении в р-р солей.

Температурную область мицеллообразования важно учитывать, напр., при выборе ПАВ — эмульгаторов для проведения эмульсионной полимеризации виниловых и диеновых мономеров. Процесс следует вести при темп-рах, не выходящих за пределы этой области, и при концентрациях ПАВ выше ККМ.

Точки Крафта и точки помутнения некр-ых мицеллообразующих ПАВ приведены в табл. 2.

Таблица 2. Точки Крафта и точки помутнения для некоторых мицеллообразующих поверхностно-активных веществ

Ионогенные ПАВ	Точка Крафта, °C	Неионогенные ПАВ	Точка помутнения, °C
$C_{11}H_{23}COONa$	36	$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH$	48
$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	20	$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_6OH$	32
$C_{12}H_{25}SO_3Na$	33	$C_{11}H_{21}CO(OCH_2CH_2)_6OCH_3$	31
$C_{12}H_{25}CH(CH_3)C_6H_4SO_3Na$	28	$C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_{10}OH$	60
$C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_4OSO_3Na$	30	$C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_{20}OH$	82
$C_{12}H_{25}NH_2 \cdot HCl$	26		

Примечание. Среди лит. данных м. б. значительные расхождения

ККМ — важный технологич. показатель. Его можно определять различными методами, т. к. в области ККМ более или менее резко меняются многие физико-химич. свойства системы (рис. 4). ККМ находят по характерным изменениям поверхностного натяжения, светорассеяния, электропроводности, вязкости, диффузии, солюбилизации (см. ниже), спектральных характеристик р-ра и т. д.

Солюбилизация — растворение в водных р-рах

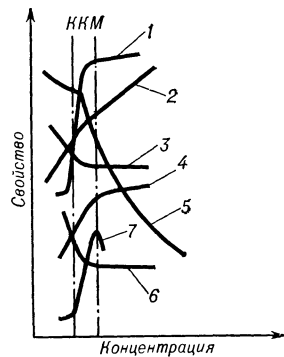


Рис. 4. Типичные кривые изменения нек-рых свойств р-ров ПАВ в области ККМ: 1 — моющее действие, 2 — плотность, 3 — поверхностное натяжение, 4 — осмотич. давление, 5 — эквивалентная электропроводность, 6 — межфазное натяжение на границе водный р-р — жидкий углеводород, 7 — мутность.

ПАВ нерастворимых или плохо растворимых в воде органич. веществ. Это явление, наз. также коллоидным растворением, характерно только для

полуколлоидных ПАВ при концентрациях выше ККМ. Оно обусловлено самопроизвольным и обратимым пронижением солюбилизуемого вещества в углеводородное ядро мицеллы. (Солюбилизацию следует отличать от гидрофобности и — повышенной растворимости гидрофобных соединений в водных р-рах веществ, не образующих мицелл.)

Для систем со сфероидальными мицеллами молярная солюбилизация постоянна, т. е. в условиях термодинамич. равновесия $c_s/(c - c_m) \approx \text{const}$, где концентрации солюбилизированного углеводорода c_s и ПАВ выражены в *моль/л.*

Солюбилизация имеет важное значение в различных технологич. и биологич. процессах. Так, при эмульсионной полимеризации необходимо, чтобы часть мономеров солюбилизировалась в мицеллах эмульгатора.

Чрезвычайно важна в практич. отношении способность ПАВ, гл. обр. мылоподобных и высокомолекулярных, стабилизировать высокодисперсные (микрорегулярные) системы. Мельчайшие частицы твердого тела, капельки жидкости или пузырьки газа, образующие дисперсную фазу и равномерно распределенные в окружающей (дисперсионной) среде, имеют тенденцию укрупняться вследствие слипания (коагуляции) или слияния (коалесценции) при соударении в процессе броуновского движения. Сделать систему агрегативно устойчивой можно с помощью стабилизаторов — веществ, создающих вокруг частиц моно- или полимолекулярный защитный слой. Особенно эффективны стабилизаторы, к-рые образуют защитный слой, обладающий повышенной структурной вязкостью (что может иметь место в случае высокомолекулярных и полуколлоидных ПАВ). Такой слой предельно сольватирован с внешней стороны, куда обращены лиофильные группы молекул стабилизатора. Вследствие сольватации (гидратации — в случае водной дисперсионной среды) слипания частиц по внешним поверхностям защитных оболочек не происходит из-за ослабления межмолекулярных сил сцепления. Вытеснение же защитного слоя из зазора между сближающимися частицами затруднено из-за повышенной поверхностной вязкости, к-рая является следствием когезионного взаимодействия лиофобных (гидрофобных в случае водной дисперсионной среды) частей молекул ПАВ в толще адсорбционной оболочки. Т. обр., наиболее эффективные стабилизаторы водных дисперсий (суспензий, эмульсий, латексов, пен) — ПАВ, к-рые наряду с высокой гидрофильностью обладают достаточно длинными углеводородными радикалами, что обуславливает прочное когезионное сцепление молекул в адсорбционном слое. В гомологич. рядах алифатич. ПАВ, напр., способность стабилизировать водные дисперсии появляется у соединений с числом углеродных атомов в углеводородной цепи более 9—11.

Понижая в результате адсорбции поверхностное натяжение, ПАВ уменьшают работу образования новых поверхностей, т. е. облегчают диспергирование различных материалов. К этому сводится механизм адсорбционного понижения прочности твердых тел (эффект Ребиндера). В случае снижения межфазного натяжения до критич. значений σ_m (десятые доли *эрг·см⁻²* при комнатной темп-ре) и меньше для диспергирования тела достаточно энергии теплового движения, т. е. система самопроизвольно превращается в термодинамически устойчивую (лиофильную) дисперсию с частицами коллоидных размеров ($\delta = 10^{-5}$ — 10^{-7} см). Условие самопроизвольного (спонтанного) диспергирования можно выразить соотношением:

$$\sigma_{12} \leq \sigma_m = \gamma \frac{kT}{\delta^2}$$

где γ — безразмерный множитель, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная темп-ра и δ — средний

размер частиц в см. Примером такой системы может служить водный р-р (правильнее — коллоидная дисперсия) мыла или мылоподобного вещества при $c > c^*$ и темп-ре выше точки Крафта. При самопроизвольном эмульгировании и пептизации осадков под действием теплового движения в присутствии высокоактивных ПАВ также образуются лиофильные системы.

В насыщенном адсорбционном слое на поверхности раздела жидкость — газ и жидкость — жидкость молекулы ПАВ нормально ориентируются гидрофильными группами в сторону полярной среды, а гидрофобными — в противоположном направлении. При этом на свободной поверхности водного р-ра каждая молекула жирной к-ты, амина или спирта занимает площадь 20,5—24,5 Å^2 , большинства мыл, алифатич. сульфатов и сульфонов — 20—60 Å^2 , непоногенных ПАВ — 40—120 Å^2 . В случае адсорбции на поверхности твердого тела нормальная ориентация не обязательна. Если энергия связи гидрофильных групп с твердой поверхностью окажется достаточно большой, что имеет место при хемоадсорбции, то возможна обратная ориентация молекул ПАВ — гидрофобными радикалами в сторону полярной среды.

Нормальная ориентация приводит к гидрофилизации поверхности и улучшению ее смачиваемости водой и водными р-рами. Хорошими смачивателями являются ПАВ с разветвленными и не слишком длинными (C_{10} — C_{12}) углеводородными радикалами. Обратная ориентация молекул гидрофобизует поверхность, ухудшая ее смачиваемость водой. Если гидрофобные радикалы при этом имеют углеводородную природу, то одновременно улучшается смачиваемость поверхности органич. неполярными жидкостями, маслами, р-рами и расплавами неполярных полимеров.

Рассмотренные выше общие свойства ПАВ определяют т. наз. комплекс мощного действия мыл и мылоподобных веществ. Он включает смачивание загрязненной поверхности, адсорбционное вытеснение, солюбилизацию и эмульгирование жировых или масляных загрязнений, а также диспергирование и стабилизацию частиц твердых загрязнений. Коллоидно-химич. свойства р-ров непоногенных ПАВ зависят не столько от длины (массы) гидрофобной части, хотя и это важно, сколько от соотношения длин (масс) гидрофобной и гидрофильной частей молекулы. Такое соотношение, выраженное в единицах условной шкалы (по Гриффину), наз. гидрофильно-лиофильным (т. е. олеофильным) балансом (ГЛБ). Числовые значения ГЛБ определяют экспериментально по стандартной методике или расчетным путем. Определить число ГЛБ можно и для ионогенных ПАВ, но большей частью им характеризуют непоногенные вещества. Продукты окислительного разложения обычно имеют число ГЛБ не выше 20, для олеата калия оно равно 20, а для чистого лаурилсульфата — ок. 40. Ниже приведены приблизительные интервалы чисел ГЛБ, отвечающие тому или иному назначению ПАВ:

3—6	.. эмульгатор для эмульсий типа «вода в масле».
7—9	.. смачиватель
8—15	.. эмульгатор для эмульсий типа «масло в воде»
13—15	.. моющее средство
15—18	.. солюбилизатор

Число ГЛБ иногда рассматривают как обобщенную характеристику комплекса технологич. свойств ПАВ, предопределяющую область их практич. использования. Однако следует подчеркнуть, что такой подход не всегда справедлив, т. к. ГЛБ — условная и чисто эмпирич. характеристика, не претендующая на универсальность.

Очень специфичны по свойствам фтортензиды, неполярная часть молекулы к-рых образована фторуглеродными цепями. Вследствие слабого межмолекулярного взаимодействия низкомолекулярные фторуглероды об-

ладают чрезвычайно малой поверхностной энергией ($9-18 \text{ эрг}\cdot\text{см}^{-2}$). Поэтому фторгензида, образуя насыщенный ориентированный адсорбционный слой, снижают поверхностное натяжение водных р-ров до $16-18 \text{ эрг}\cdot\text{см}^{-2}$, тогда как углеводородные ПАВ — только до $28-30 \text{ эрг}\cdot\text{см}^{-2}$. Поверхностная активность фторуглеродных ПАВ намного выше, чем у углеводородных аналогов. Напр., соли перфторалкановых к-т C_7-C_9 в 20—30 раз более активны, чем соли аналогичных к-т жирного ряда.

Особенность фторуглеводородных ПАВ — соединения с фторуглеродными и углеводородными радикалами — высокая поверхностная активность в неполярных органич. жидкостях с низкой поверхностной энергией. Производные амидов перфторкарбонных к-т, к примеру, снижают поверхностное натяжение с $28-32$ до $12-26 \text{ эрг}\cdot\text{см}^{-2}$. На межфазных поверхностях водный р-р — углеводородная жидкость фторзамещенные ПАВ также проявляют исключительно высокую активность. Адсорбционный слой перфторированных ПАВ на твердой поверхности, ориентированный фторуглеродными радикалами наружу, снижает критическое поверхностное натяжение (определение см. в ст. *Когезия*) до значений меньших, чем поверхностное натяжение углеводородных жидкостей. Это значит, что такая поверхность становится не только гидрофобной, но и олеофобной, т. е. не смачиваемой маслами и др. жидкими углеводородами. Фторуглеродные цепи, вследствие высокой энергии межатомной (внутримолекулярной) связи, химически инертны и термостойки; они не разлагаются при темп-рах выше 400°C . Поэтому термостойкость фторуглеродных ПАВ определяется полярной группой. Фторуглеродные сульфонаты, напр., устойчивы почти до 350°C , а карбоновые к-ты и их соли — до $175-250^\circ\text{C}$.

Применение

ПАВ находят широкое применение в пром-сти, с.х-ве, медицине и быту. Мировое производство ПАВ растет с каждым годом, причем в общем выпуске продукции постоянно возрастает доля неионогенных веществ.

Широко используют все виды ПАВ при получении и применении синтетич. полимеров. Важнейшая область потребления мицеллообразующих ПАВ — производство полимеров методом эмульсионной полимеризации. От типа и концентрации выбранных ПАВ (эмульгаторов) во многом зависят технологич. и физико-химич. свойства получаемых латексов (см. *Эмульсионная полимеризация, Латексы синтетические*). ПАВ (гл. обр. высокомолекулярные) применяют также для облегчения концентрирования каучуковых латексов методом сливкоотделения, для повышения агрегативной устойчивости натурального или синтетич. латекса. Иногда в латекс с целью его сенсibilизации, т. е. увеличения чувствительности к действию коагулирующих факторов, вводят ПАВ, ослабляющие защитное действие стабилизаторов. ПАВ используют также при суспензионной полимеризации. Обычно применяют высокомолекулярные ПАВ — водорастворимые полимеры (поливинилловый спирт, производные целлюлозы, растительные клеи и т. п.). ПАВ как обязательные компоненты содержатся в водных дисперсиях полимеров, получаемых механич. диспергированием или путем образования новой полимерной фазы из пересыщенного р-ра. Смешением лаков или жидких масляно-смоляных композиций с водой в присутствии эмульгаторов получают эмульсии, применяемые при изготовлении пластмасс, кожзаменителей, нетканых материалов, импрегнированных тканей, водоразбавляемых красок и т. д.

В производстве лакокрасочных материалов и пластмасс большое значение имеют процессы подготовки

пигментов и наполнителей. Прежде всего здесь приходится решать проблему тонкого измельчения твердых материалов. При этом ПАВ облегчают диспергирование, понижая прочность (эффект Ребиндера), и, адсорбируясь на поверхности частиц, препятствуют их слипанию, т. е. выполняют функцию стабилизатора. Кроме того, ПАВ используют для адсорбционного модифицирования пигментов и наполнителей, напр. с целью увеличения адгезии полимеров. ПАВ добавляют в лаки, краски, пропиточные композиции и жидкие связующие как смачиватели, вводят в р-ры, расплавы и дисперсии полимеров для регулирования их реологич. характеристик.

Разнообразные ПАВ применяют для поверхностной обработки волокнистых (тканых и нетканых) и пленочных материалов (см., напр., *Авиажизная обработка*), как антистатика, модификаторы прядильных р-ров, моющие средства. Среди ПАВ, применяемых как гидрофобизаторы, наиболее перспективны кремнийорганические (см. *Гидрофобизаторы кремнийорганические*) и фторуглеродные соединения. Последние при соответствующей ориентации молекул в поверхностном слое способны предотвратить смачивание материала не только водой, но и углеводородными жидкостями.

В производстве *губчатых резин* и *пенопластов* ПАВ применяют как стабилизаторы пен.

Высокомолекулярные водорастворимые ПАВ, помимо использования в указанных выше технологич. процессах, применяют как флокулянты в различных видах водоочистки. С их помощью из сточных и технологич. вод, а также из питьевой воды удаляют загрязнения, находящиеся во взвешенном состоянии.

Лит.: Ребиндер П. А., Журн. ВХО, 11, № 4, 362 (1966); ег о же, там же, 4, № 5, 554 (1959); Шварц А., Перри Дж., Берч Дж., Поверхностноактивные вещества и моющие средства, пер. с англ., М., 1960; Коллоидные поверхностноактивные вещества, пер. с англ., под ред. А. Б. Таубмана, З. Н. Маркиной, М., 1966; Штерпель Г., Синтетические моющие и очищающие средства, пер. с нем., М., 1960; Шенфельд Н., Неионогенные моющие средства, пер. с нем., М., 1965; Неволлин Ф. В., Химия и технология синтетических моющих средств, 2 изд., М., 1971; Nonionic surfactants, ed. by M. J. Schick, v. 1, N. Y., 1967; Гергенс Н., в кн.: Polymer handbook, ed. J. Brandrup, E. H. Immergut, N. Y.—[a. o.], 1966, p. II—399; Haggel W., Chemie, physique et applications pratiques des agents de surface, Comptes rendus du V-ème Congrès International de la détergence, Barcelone, v. 1, 1969, p. 1; Врусс Н. Г., в кн.: Fluorine chemistry, ed. by J. H. Simons, v. 5, N. Y.—L., 1964; Успехи коллоидной химии, М., 1973.

Л. А. Шич.

ПОДАТЛИВОСТЬ полимеров (compliance, resilience, Nachgiebigkeit, résilience) — величина, характеризующая способность полимерных систем к обратимым деформациям под действием приложенных напряжений. Количественно П. определяется ур-нием

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^t I(t-\tau)\sigma(\tau) d\tau$$

где $I(t-\tau)$ — податливость; $\varepsilon(t)$ — деформация; $\sigma(t)$ — напряжение; t — длительность его действия.

В случае $\sigma(t) = \text{const}$ П. определяется отношением $\frac{\varepsilon(t)}{\sigma}$, т. е. обратно значению модуля высокоэластичности.

При изменении напряжения под гармонич. закону с частотой ω деформация изменяется с той же частотой, но запаздывает по фазе относительно изменения σ на угол δ . Если амплитуды деформаций ε_0 и напряжений σ_0 малы, то $\varepsilon_0 \sim \sigma_0$ и комплексную П. $I^* = \varepsilon/\sigma$ можно представить в виде суммы действительной I' и мнимой I'' компонент: $I^* = I' - iI''$; при этом $I' = \varepsilon_0 \cos \delta / \sigma_0$ и $I'' = \varepsilon_0 \sin \delta / \sigma_0$. Характеристики П. I' и I'' зависят от ω . Величина I^* обратна комплексному модулю G^* , измеряемому при гармонич. изменении деформации, так что $I^*G^* = 1$. Поэтому компоненты комплексной П. выражаются исходя из компо-

нент модуля $G^* = G' + iG''$ по формулам $I' = \frac{G'}{G'^2 + G''^2}$; $I'' = \frac{G''}{G'^2 + G''^2}$.

Функции $I(t)$ или $I'(\omega)$ и $I''(\omega)$ (ω — круговая частота) определяются спектром распределения времен запаздывания (ретардации) и через них связаны со всем комплексом механич. свойств материала, описываемых линейной теорией вязкоупругости (см. *Реология*).

Величина I'' , наз. п о д а т л и в о с т ь ю п о т е р ь, определяет интенсивность тепловыделений при периодич. нагружении полимерной композиции. С помощью этой величины характеризуются также критич. условия, при к-рых происходит переход к неконтролируемому разогреву и изделие теряет механич. устойчивость. Характер темп-рной зависимости I' и I'' , как и I (см. *Ползучесть*), позволяет судить о границах релаксационных областей физич. состояния полимеров, а также о структурных и фазовых переходах. Измерение П. — один из основных способов оценки механич. свойств полимерных систем. Широко применяемым методом измерения П. является *термомеханическое исследование* полимеров, при к-ром определяется деформируемость материала при определенной продолжительности нагружения в регламентированных условиях испытания.

ПОДВУЛКАНИЗАЦИЯ, преждевременная вулканизация, скорчинг (scorching, Anvulkanisation, prévulcanisation) — необратимое изменение пласто-эластических свойств резиновой смеси при ее изготовлении, технологич. обработке (каландровании, шприцевании и др.) или хранении. П. сопровождается падением пластичности, повышением вязкости и эластич. восстановления резиновой смеси. Вследствие этих изменений затрудняется, а иногда даже становится невозможной дальнейшая переработка смеси в изделие.

Склонность резиновых смесей к П. характеризуют временем, в течение н-рого нагреваемая при данной темп-ре (обычно 100—125 °С) смесь сохраняет требуемые пласто-эластич. свойства. Напр., при использовании вискозиметра Муни определяют величину t_5 , т. е. время в минутах, за к-рое вязкость образца, нагреваемого при определенной темп-ре, превысит минимальную на 5 единиц. Подробно о приборах и методах оценки склонности смесей к П. см. *Пласто-эластические свойства*.

Причины подвулканизации. Воздействие тепла на резиновую смесь обуславливает возможность химич. превращений каучука, характерных для *вулканизации*, на стадиях технологич. процесса, предшествующих этой заключительной операции. В случае применения серусодержащих вулканизирующих систем П. обусловлена гл. обр. взаимодействием каучука с серой; степень изменения пласто-эластич. свойств смеси определяется количеством серы, присоединенной к каучуку. Так, полная потеря пластичности при нагревании (120 °С) ненаполненной смеси из бутадиен-стирольного каучука наблюдается при присоединении ~0,5% серы. В присутствии высокодисперсных саж смесь теряет пластичность при связывании ~0,3% серы, что объясняется участием сажи в сшивании макромолекул.

Стабильность пласто-эластич. свойств смесей на основе каучуков, вулканизуемых серой, определяется гл. обр. типом применяемых *ускорителей вулканизации*. Влияние последних на П. уменьшается в след. ряду: ксантогенаты > дитиокарбаматы > тиурамы > смесь меркаптобензтиазола (каптакс) с дифенилгуанидином > смесь дибензтиазолилдисульфида (альтакс) с дифенилгуанидином > меркаптобензтиазол > дифенилгуанидин > дибензтиазолилдисульфид > сульфенамидные производные меркаптобензтиазола.

Большое влияние на П. оказывают также наполнители. Склонность саженаполненных смесей к П. повышается с увеличением рН водной суспензии сажи. При близких значениях рН склонность к П. возрастает (табл. 1) с увеличением структурности (масляного числа) и степени дисперсности (уд. поверхности) сажи. Эти эффекты связаны с влиянием сажи на процесс серной вулканизации и с возникновением химич. связей сажа — каучук в результате механохимич. возд. ствий (подробно о свойствах сажи см. *Наполнители резины*). Высокая дисперсность сажи, как и высокая степень наполнения резиновой смеси, обуславливают повышенное теплообразование при ее переработке, что увеличивает опасность П.

Таблица 1. Влияние типа сажи на подвулканизацию резиновых смесей на основе натурального (НК) и бутадиен-стирольного (БСК) каучуков

Тип сажи	рН	Уд. геометр. поверхность, м ² /г	Масляное число, мл/г	t_5 при 120°С, мин	
				НК	БСК
Термическая (МТ)	8,5	6	0,35	21	29
То же (ГТ)	9,0	13	0,40	12	21
Полуусиливающая печная (SRF)	—	23	0,76	10	23
Высокоструктурная печная (FEF)	8,0	42	1,30	9	18
Газовая канальная (EPC)	4,3	116	1,12	14	31

П. резиновых смесей на основе нек-рых каучуков, вулканизуемых окислами металлов (ZnO, MgO), также связана с взаимодействием каучуков с этими вулканизирующими агентами на стадиях, предшествующих вулканизации (см., напр., *Карбоксилатные каучуки*).

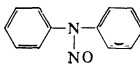



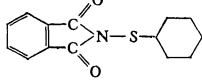
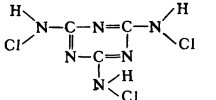
Способы защиты резиновых смесей от подвулканизации. Внедрение высокоскоростных и высокотемпературных процессов производства резиновых изделий непосредственно связано с решением проблемы защиты смесей от П. Эта проблема м. б. решена: а) применением ускорителей вулканизации замедленного действия и сочетанием их с донором серы (дитиодиморфолином) при полной или частичной замене элементарной серы; б) использованием молекулярных сит (цеолитов) — адсорбентов активных компонентов вулканизирующей системы (см. также *Вулканизирующие агенты*); в) введением в резиновую смесь специальных добавок — замедлителей П. (антискорчингов).

Замедлители П. широко применяют как самостоятельно, так и в сочетании с ускорителями вулканизации замедленного действия (в тех случаях, когда последние не устраняют полностью опасность П.). Основное требование к замедлителям П. — способность замедлять сшивание макромолекул при темп-рах переработки резиновых смесей, не оказывая при этом влияния на время достижения оптимума вулканизации и на физико-механич. свойства вулканизатов. К замедлителям П. относятся органич. к-ты, их ангидриды и соли, производные тифталмида, *трис*-алкилсульфенилметана, а также нек-рые галогенсодержащие и нитрозосоединения. Из них только немногие (табл. 2) применяют в пром-сти.

Среди органич. к-т и их производных наиболее эффективен фталевый ангидрид (табл. 3). Предполагают, что при темп-рах переработки смесей эти замедлители П. ингибируют реакции элементарной серы с ускорителями и активаторами вулканизации. С повышением темп-ры и продолжительности нагревания резиновой смеси тормозящее действие органич. к-т и фталевого ангидрида на эти реакции уменьшается.

Бензойная, салициловая к-ты и фталевый ангидрид трудно диспергируются в каучуке; поэтому их часто

Таблица 2. Замедлители подвулканизации для смесей на основе натурального и синтетических каучуков, вулканизуемых серусодержащими вулканизирующими системами

Название	Химич. ф-ла	Темп-ра плавления, °С	Рекомендуемые количества, мас. ч.*
N-Нитрозодифениламин (НЦФА, вулкалент А)		≥65	0,25—1,0
Фталевый ангидрид		130	0,1—1,0
Бензойная к-та**		122	0,5—1,0
Салициловая к-та**		150	0,5—1,0
N-Циклогексилтиофталимид (сантогард PVI)		90	0,1—1,0
Трихлормеламин***		—	0,1—1,0

* Здесь и далее — в расчете на 100 мас. ч. каучука. ** Пригодна для применения в резинах пищевого назначения. *** Выпускают в виде смеси с инертным наполнителем (BaSO₄) в соотношении 1:3 (продукт ТХМ-25).

Таблица 3. Эффективность действия органических кислот и их производных как замедлителей подвулканизации в смесях на основе натурального каучука *

Показатели	Резиновая смесь			
	Без замедлителя П.	Бензойная к-та — 0,48 мас. ч.	Салициловая к-та — 0,55 мас. ч.	Фталевый ангидрид — 0,30 мас. ч.
Пластичность (ГОСТ 415—53) исходная после прогрева при 100°С	0,60	0,73	0,73	0,63
	10 мин	0,55	0,63	0,69
	20 мин	0,14	0,59	0,68
	30 мин	0,00	0,14	0,67
Оптimum вулканизации при 143°С, мин.	10—20	10—20	20—30	20
Вулканизат				
Прочность при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²)	30(300)	30(300)	28(280)	30(300)
Относительное удлинение, %	810	790	800	820
Остаточное удлинение, %	15	17	10	12

* Ускоритель вулканизации — каптакс (0,7 мас. ч.).

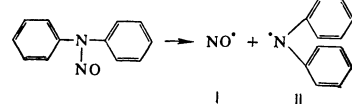
вводят в смеси в виде сплава с диспергаторами, напр. со стеариновой к-той. Они малоэффективны в присутствии высокодисперсных печных саж, резко повышающих склонность резиновых смесей к П. В смесях с такими сажами применяют ускорители вулканизации замедленного действия в сочетании с N-нитрозодифенил-

амином, к-рый практически равноценен фталевому ангидриду в присутствии ускорителей типа тиазолов, гуанидинов или их комбинаций и значительно эффективнее в резиновых смесях с ускорителями вулканизации класса сульфенамидов (табл. 4).

Таблица 4. Влияние фталевго ангидрида и N-нитрозодифениламина на подвулканизацию смесей на основе натурального каучука, содержащих различные ускорители вулканизации

Замедлитель подвулканизации	Количество, мас. ч.	t ₅ при 120°С, мин	
		Сульфенамид Ц (0,5 мас. ч.)	Альтакс (0,8 мас. ч.)
Фталевый ангидрид	0,5	26	16
N-Нитрозодифениламин	0,5	32	18
Без замедлителя	—	26	15

При температурах переработки N-нитрозодифениламин распадается на радикалы окиси азота (I) и дифенилазота (II). Радикал II реагирует с N-нитрозодифениламином с образованием стабильных азотокисных радикалов, к-рые дезактивируют реакцию в каучуке, взаимодействуя с макрорадикалами; последние могут возникнуть при распаде гидроперекисей, а также слабых связей, образовавшихся в результате взаимодействия каучука с ускорителями вулканизации. Кроме того, I оказывает при 100—130°С дезактивирующее действие на серусодержащие радикалы, осуществляющие реакции вулканизации, а II при более высоких тем-рах активует эти реакции. В результате такого двойного действия фрагментов молекулы N-нитрозодифениламина он в меньшей степени, чем фталевый ангидрид, замедляет скорость вулканизации в главном ее периоде. N-Нитрозодифениламин не применяют в смесях, вулканизуемых горячим воздухом (из-за возможного порообразования), а также в белых и цветных резинах.



N-Циклогексилтиофталимид — высокоэффективный неокрашивающий замедлитель П., мало влияющий на скорость и степень вулканизации, — получил широкое распространение в смесях с различными вулканизирующими системами (табл. 5). Предполагают, что при

Таблица 5. Сравнительная эффективность N-циклогексилтиофталимида и других замедлителей подвулканизации в резиновых смесях различного состава *

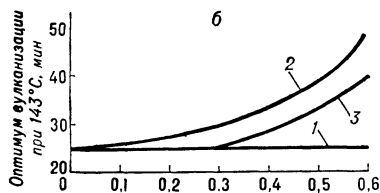
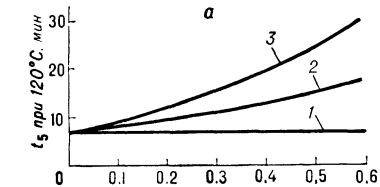
Замедлитель П.	Кол-во, мас. ч.	t ₅ при 121°С, мин	
		I	II
Фталевый ангидрид	1,0	20	18
Салициловая к-та	1,0	19	—
N-Нитрозодифениламин	1,0	23	18
N-Циклогексилтиофталимид	0,4	37	30**

* I — смесь на основе маслonaполненного бутадиен-стирольного каучука; ускоритель вулканизации — сульфенамид П; II — смесь на основе композиции натурального и бутадиен-стирольного каучука (1:1); ускоритель вулканизации — смесь альтакса с дифенилгуанидином. ** 0,5 мас. ч. замедлителя П.

тем-рах переработки резиновых смесей (120—130°С) это соединение взаимодействует с ускорителями вулканизации или продуктами их распада с образованием неактивных промежуточных продуктов, к-рые в условиях вулканизации (150°С и выше) распадаются на фрагменты, активно участвующие в образовании вулканизационной сетки.

Трихлормеламин — один из наиболее эффективных замедлителей П. среди галогенсодержащих соедине-

ний. В смесях с ускорителями вулканизации типа тиазолов он значительно превосходит по защитному действию фталевый ангидрид (рисунок). Эффективность действия галогеносодержащих замедлителей П. определяется наличием в них подвижного атома хлора, выделяющегося при нагревании и выступающего,



Влияние типа и количества замедлителя подвулканизации на время подвулканизации (а) и оптимальное время вулканизации (б) смеси на основе натурального каучука (ускоритель вулканизации — каптакс): 1 — без замедлителя, 2 — фталевый ангидрид, 3 — трихлормеламин.

по-видимому, в роли ингибитора вулканизации при темп-рах обработки резиновых смесей. Трихлормеламин целесообразно использовать в быстровулканизирующихся резиновых смесях, в смесях для тонкостенных резиновых изделий, где важно хорошее распределение ингредиентов, а также в смесях для белых и цветных резин.

В принципе возможности предотвращения П. при помощи замедлителей ограничены. Достижение большого эффекта замедления П. неизбежно связано с замедлением вулканизации, что при тенденции к интенсификации этого процесса крайне нежелательно.

Устранение явления П. в условиях интенсифицированных технологич. процессов резинового производства — важная проблема, для решения к-рой необходимо использовать весь комплекс эффективных средств, снижающих тенденцию резиновых смесей к П. Основное направление — создание широкого ассортимента ускорителей вулканизации замедленного действия, обеспечивающих возможность выбора соответствующей вулканизирующей системы применительно к условиям технологич. обработки смесей и к требуемым свойствам вулканизатов.

Лит.: Блок Г. А., Органические ускорители вулканизации каучуков, Л., 1972; Догадкин Б. А., Химия эластомеров, М., 1972, гл. 5; Гоффман В., Вулканизация и вулканизирующие агенты, пер. с нем., Л., 1968, с. 380; Догадкин Б. А. [и др.], Высокомолекулярная химия, № 4, 497 (1961); № 10, 1572 (1961); № 2, 164 (1963); 11 А, № 7, 1590 (1969); 14А, № 1, 278 (1972); Гринберг А. Е., Золотаревская Л. К., Замедлители подвулканизации, М., 1970; Leib R. I., Sullivan A. B., Trivette C. D., Rubb. Chem. and Technol., 43, № 5, 1188 (1970); Davies J. R., Davies K. M., Lloyd D. G., Kaut. und Gummi, Kunstst., 24, № 5, 213 (1971). Л. К. Золотаревская.

ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ПОЛОВ полимерные (floorings, Bodenbeläge, revêtements de plancher). Материалы, предназначенные для устройства верхнего покрытия пола, подразделяют на три группы: 1) рулонные; 2) плиточные; 3) наливные. Первая группа включает линолеум, а также ворсовые ковровые материалы, к-рые, как и линолеум, укладывают непосредственно по железобетонному основанию на всю площадь пола. Ворсовые материалы в данной статье не рассматриваются; о технологии их получения см. *Нетканые изделия*.

Линолеум

Линолеум (Л.) изготавливают из окислированных растительных масел, алкидных смол, поливинилхлорида, синтетич. каучуков и др. полимеров с применением тканевой основы или без нее. [За рубежом «линолеум» (от лат. linum — полотно, oleum — масло) наз.

только рулонный материал, представляющий собой ткань (обычно джутовую), покрытую с одной стороны слоем окислированного льняного масла. В СССР такой Л. выпускают в ограниченных масштабах].

Поливинилхлоридный линолеум. Л. этого вида получают из суспензионного или эмульсионного (латексного) поливинилхлорида. В состав композиции (т. наз. линолеумной массы) входят пластификаторы, наполнители, стабилизаторы, пигменты (о принципах составления поливинилхлоридных композиций см. *Пластикат*). В качестве основы Л. применяют ткани (джутовую, льняную и др.) или нетканые волокнистые материалы. Изготавливают также бесосновный Л. Для получения Л. применяют три способа — промазной, вальцево-каландровой, экструзионной.

Промазной способ состоит в нанесении высоконаполненной линолеумной массы на движущуюся тканевую или др. основу с последующей термообработкой в специальных (т. наз. терможелировочных) камерах. Примерный состав линолеумной массы (в %): эмульсионный (пастообразующий) поливинилхлорид — 42,0; диоктилфталат — 18,0; веретенное масло — 1,1; тальк — 35,0; ZnO — 2,6; пигменты — 1,1; электрокорундовый порошок — 0,2.

Линолеумную массу получают перемешиванием в лопастных смесителях пасты поливинилхлорида, красящей пасты и наполнителей. Пасту поливинилхлорида готовят смешением полимера с пластификаторами в лопастных смесителях (для набуждения полимера смесь выдерживают при комнатной темп-ре в течение 2—12 ч); красящую пасту — смешением пигмента с пластификатором в смесителе и последующей многократной обработкой в трехвалковой краскотерке (см. *Краски*). Износостойкая пленка поливинилхлоридной пластмассы (толщина 1,5—2 мм) образуется при одно- или многократном нанесении линолеумной массы на тканевую основу. В первом случае массу наносят с помощью ракельного устройства на т. наз. грунтовально-желировочном агрегате, снабженном термокамерами. Проходя через термокамеры, масса желатинирует, а затем на установленном в конце агрегата двухвалковом каландре из нее формируется (калибруется) пленка заданной толщины.

Агрегат для получения Л. методом многократного нанесения массы имеет три последовательно расположенных блока, каждый из к-рых снабжен ракельным устройством и терможелировочной камерой. В этом случае формирование материала на каландре не требуется, и вместо каландра в конце агрегата м. б. установлено устройство для нанесения печатного рисунка или тиснения.

Достоинства промазного способа — простота, надежность и возможность полной автоматизации технологич. процесса, сравнительно низкая энерго- и металлоемкость оборудования; возможность получения Л. на теплоизоляционной основе без применения дублирующего агрегата. Недостатки способа — сравнительно небольшая производительность (6—10 м/мин); возможность использования только эмульсионного (пастообразующего) поливинилхлорида.

Вальцево-каландровой способ, к-рый используют для производства бесосновного Л., заключается в обработке высоконаполненных поливинилхлоридных композиций в специальных смесителях и на вальцах и последующем их формировании на четырехвалковых каландрах. Примерный состав линолеумной массы (в %): суспензионный поливинилхлорид — 40; диоктилфталат — 18; стабилизаторы (стеараты кальция или бария, силикат свинца) — 1,0; кумарониденовая смола — 2; белые пигменты (TiO₂, ZnO, литопон) — 10; цветные пигменты — 2; абст — 27.

Компоненты линолеумной массы сначала смешивают в лопастных смесителях, а затем обрабатывают в сме-

сителях-пластикаторах роторного типа при 150—160 °С. После этого обработку (пластикацию) смеси продолжают при 130—135 °С на двух последовательно расположенных вальцах: на первых — 5—7 мин, на вторых — 10—12 мин; зазор между вальками — соответственно 0,8—1,1 и 2,2—2,4 мм. Л. формируют на Z-образном каландре при 130—135 °С. Таким образом получают однослойный Л.

При изготовлении многослойного материала отдельные пленки, полученные на каландре, дублируют на барабанном прессе непрерывного действия в плотно толщину ок. 2 мм. Вальцево-каландровым способом изготавливают также теплоизолирующий Л. В этом случае пленки дублируют на барабанных прессах с основой из нетканых материалов. Для повышения адгезии на пленку предварительно накладывают тонкий слой пасты поливинилхлорида.

Основные достоинства вальцево-каландрового способа: высокая производительность (10—30 м/мин); возможность получения на одном и том же оборудовании как однослойного безосновного Л. толщиной до 2 мм, так и пленок различной толщины (0,05—0,5 мм). Однако этот способ более энергоемок, чем др. способы изготовления поливинилхлоридного Л. Кроме того, для установок громоздкого и металлоемкого оборудования требуются мощные фундаменты и большие производственные площади. Для получения многослойного Л. или Л. на теплоизолирующей волокнистой основе необходим дублирующий агрегат.

Экструзионный способ изготовления Л. состоит в выдавливании линолеумной массы на специальных экструдерах с щелевыми головками. Примерный состав массы для верхнего и нижнего слоев приведен ниже (в %):

	Верхний слой	Нижний слой
Суспензионный поливинилхлорид	40,0	32,0
Гидрофобный мел	24,0	35,0
Стабилизаторы (маточная смесь с пластификатором)	15,7	—
Диоктилфталат	20,0	12,0
Хлорированный парафин	—	7,0
Пигменты	0,3	6,0*
Измельченные отходы поливинилхлорида	—	8,0

*Маточная смесь с поливинилхлоридом

Компоненты линолеумной массы смешивают (раздельно для каждого слоя) в течение 20 мин в двухкамерных вертикальных смесителях при темп-рах в верхней и нижней камерах соответственно 150 и 40 °С. Готовые смеси подают в экструдеры для верхнего слоя (диаметр шнека 30 мм, производительность 110 кг/ч) и нижнего слоя (150 мм, 350 кг/ч). Иногда применяют также двухшнековый экструдер. Выходящие из экструдеров массы попадают в общую щелевую головку, в к-рой при 160 °С оба слоя Л. свариваются в монолитное полотно. Иногда сваренное полотно дублируют с прозрачной пленкой поливинилхлорида, на к-рую нанесен печатный рисунок, напр. имитирующий паркет. Затем Л. проходит через горячие гладильные валки, установку для снятия напряжений с камерами нагрева (60—120 °С) и охлаждения (до 30 °С) и устройство, в к-ром одновременно производится обрезка продольной кромки Л., поперечная резка полотна и намотка его в рулоны. Оборудование для получения поливинилхлоридного Л. экструзионным способом отличается малой металлоемкостью. Поскольку способ позволяет получать сразу двухслойный Л., то установка дублирующего агрегата необходима только в случае изготовления Л. на теплоизолирующей войлочной основе. Производительность способа невысока (1—3 м/мин).

Алкидный линолеум. Верхний слой этого Л. изготавливают из алкидных смол, к-рые получают из смесей

льняного или подсолнечного масла с кубовыми остатками синтетич. жирных к-т. Процесс изготовления Л. включает след. стадии: 1) оксидация растительных масел и кубовых остатков синтетич. жирных к-т; 2) получение алкидной смолы; 3) приготовление линолеумной массы; 4) наложение линолеумной массы на тканевую основу; 5) приготовление т. н. «жидкого сиккатива» для пропитки (грунтовки) оборотной стороны ткани с целью ее предохранения от гниения и др. повреждений при эксплуатации Л.; 6) грунтовка оборотной стороны ткани; 7) термообработка и «вызревание» Л.

Растительные масла и кубовые остатки синтетич. жирных к-т оксидируют в специальных (т. н. линоксидных) аппаратах, снабженных мешалкой и рубашкой. Масло, содержащее 0,2—0,3% сиккатива (PbO), выдерживают в аппарате при 85—90 °С и непрерывной подаче воздуха в течение 6—8 ч до получения продукта с вязкостью не менее 250 сек (по ВЗ-4). По окончании процесса масло охлаждают до 45—50 °С и сливают в сборник. Кубовые остатки синтетич. жирных к-т оксидируют в расплавленном виде в присутствии 0,3% свинцового глета (12—15 ч при ~90 °С).

Алкидную смолу готовят в цилиндрич. вертикальных котлах с лопастными мешалками при 220 °С в течение 6—7 ч. Смесь оксидированных растительных масел и кубовых остатков синтетич. жирных к-т сначала переэтерифицируют смесью глицерина и ксилитана, а затем конденсируют с фталевым ангидридом. Готовую смолу выливают тонким слоем на металлич. пол, посыпанный древесной мукой. Затвердевшую охлажденную смолу (т. н. «линолеумный цемент») режут на куски и используют для приготовления линолеумной массы, имеющей след. состав (в %): алкидная смола — 27,0; пробковая мука — 7,5; древесная мука — 23,5; асбест — 20,0; тальк — 1,0; измельченные обрезки Л. — 9,0; пигменты (охра, сурик, муния) — 11,0; кумарово-инденовая смола — 1,0.

Линолеумная масса м. б. также приготовлена непрерывным способом. В этом случае алкидную смолу синтезируют в нескольких последовательно расположенных аппаратах. Смолу с заданной вязкостью, выходящую из последнего аппарата, перемешивают в смеси-теле с остальными ингредиентами.

Линолеумную массу наносят на джутовую или льняную ткань на каландрах. После каландра Л. поступает сначала на медный охлаждающий барабан, а затем на намоточный валик. При намотке для предохранения поверхности Л. прокладывают с помощью промежуточного валика слой бумаги с плотностью 35—40 г/м².

«Жидкий сиккатив» изготавливают из смеси льняного масла с измельченной канифолью (35% от массы масла) при постепенном нагревании до 230 °С (скорость подъема темп-ры 20—30 °С/ч), затем в смесь добавляют сиккатив (свинцовый глет), поднимают темп-ру до 250 °С и вводят второй сиккатив (пирролизит). Количество глета и пирролизита составляет ~3% от массы реакционной смеси. После полного растворения пирролизита нагревание прекращают, смесь охлаждают до 100 °С и сливают в расходные баки. Общая продолжительность изготовления «жидкого сиккатива» — 12—14 ч. Грунтовку оборотной стороны ткани «жидким сиккативом» производят на грунто-промазочном агрегате.

После грунтовки Л. развешивают в сушильных камерах на железных ригелях ровными фалдами. Продолжительность сушки и «вызревания» Л. — 3—5 сут, темп-ра — 45—62 °С. По окончании сушки на Л. наносят с помощью печатных машин рисунок (при получении «узорчатого» Л.) и смывают полотноща Л. в рулоны.

Резиновый линолеум (релин) представляет собой двухслойный материал. Верхний (лицевой) слой Л.

получают гл. обр. из цветной резиновой смеси на основе синтетич. каучука, не содержащего окрашивающих антиоксидантов. В состав смеси вводят наполнители (напр., белую сажу, каолин, мел), пластификаторы (напр., вазелиновое масло, канифоль), серу, ускорители вулканизации (напр., каптакс, тиурам), пигменты. Нижний слой Л. может быть изготовлен: 1) из резиновой смеси (напр., на основе бутадиен-стирольного каучука СКМС-30АРКМ-15), в к-рую наряду с обычными ингредиентами вводят измельченные отходы резины; 2) из вулканизирующей композиции измельченных отходов резины с битумом.

Свойства линолеума

Показатели	Поливинилхлоридный линолеум		Алкид-ный линолеум	Резиновый линолеум
	на тканевой основе*	одно-слойный бесшовный**		
Износостойкость по уд. изменению массы (ГОСТ 426—66), г/см ² , не более	0,06	0,05	—	0,05
по изменению толщины (ГОСТ 11529—65), мм, не более	45	—	60	40
Упругость (ГОСТ 12729—67), %, не менее	45	40	35	75
Водопоглощение за 24 ч, %, не более	5	1,5	10***	1,0

*Прозрачной способ. ** Вальцево-каландровый способ.

*** Для Л. толщиной 2,5—3 мм.

Смеси изготавливают обычно в резиносмесителях (см. *Смесители*), вулканизирующие агенты вводят на листовальных вальцах. Резиновое полотно для верхнего и нижнего слоев Л. получают на трехвалковых каландрах. Заключительная стадия процесса — дублирование верхнего и нижнего слоев и одновременная вулканизация Л. (температура ~160 °С) на барабанных вулканизаторах непрерывного действия (см. *Вулканизационное оборудование*).

Основные показатели Л. приведены в таблице.

Плиточные материалы

Эти материалы изготавливают из композиций на основе поливинилхлорида, синтетич. каучуков, кумаронинденовых смол, коллоксилина и нек-рых др. связующих. Достоинство плиточных материалов — возможность создания декоративных покрытий. Плитки вырубают из соответствующих рулонных материалов (линолеума) или изготавливают по специальной технологии, включающей приготовление плиточной массы, ее вальцевание или каландрование для получения листа нужной толщины и вырезку плиток. Напр., двухслойные поливинилхлоридные плитки вырубают на специальных прессах из двухслойного поливинилхлоридного линолеума, изготавливаемого экструзионным или вальцево-каландровым способом. Однослойные плитки получают по упрощенной технологии: из приготовленной в смесителе массы на двух парах вальцов формуют лист толщиной 2—3 см, охлаждают его и вырезают плитки нужной формы.

В состав плиточной массы входят смесь суспензионного и эмульсионного поливинилхлорида, наполнитель (напр., тальк), красители, небольшое количество абразива (напр., электрокорунда), применяемого для повышения износостойкости покрытия, и нек-рые др. компоненты. В случае получения резиновых плиток вырезанную заготовку вулканизуют. Иногда плитки изготавливают прессованием порошкообразных композиций при повышенных температурах, однако этот способ малопродуктивен.

Наливные составы

Применение наливных составов позволяет получать бесшовные покрытия, более дешевые, чем др. полимерные покрытия полов, и превосходящие их по простоте устройства и эксплуатационным свойствам. Благодаря этому наливные материалы широко используют в отечественной и зарубежной строительной практике. Различают две группы материалов: 1) мастичные составы, к-рые наносят на железобетонное перекрытие распылением или поливом; 2) бетонные составы на основе *полимерцемента*, для нанесения к-рых применяют укладочные машины или виброприспособления.

Мастичные составы. Для их получения водную дисперсию полимера, напр. поливинилацетата, смешивают с пластификатором (дибутилфталатом) и разбавляют водой. Наполнитель (напр., песок) промывают, сушат, измельчают в вибромельнице с керамика. шарами и смешивают в вибросмесителе с пигментами и стабилизаторами (напр., с формалином). После этого окрашенный наполнитель и разб. дисперсию перемешивают в смесителе с Z-образными лопастями и фильтруют через вибросито. Изготавливают мастичные составы двух типов: 1) шпатлевочный, или выравнивающий (п а в и л и т Ш), образующий нижний слой покрытия, и 2) отделочный (п а в и л и т О). Шпатлевочный состав содержит в 4—5 раз больше наполнителя (4 мас. ч. в расчете на 1 мас. ч. 50%-ной дисперсии), чем отделочный. Покрытие из мастичного состава толщиной 3—4 мм высыхает при 18—25 °С в течение 24 ч. Пленка отделочного состава имеет прочность при растяжении ок. 3 Мн/м² (ок. 30 кгс/см²). Мастичные материалы применяют для устройства полов в жилых и общественных зданиях, а также в таких производственных помещениях, где полы подвергаются слабым механич. воздействиям (напр., при передвижении только ручных тележек на резиновых шинах). Составы на основе дисперсии поливинилацетата пригодны для получения масло- и бензостойких покрытий полов.

Бетонные составы на основе полимерцемента. Для получения этих составов используют гл. обр. водную дисперсию поливинилацетата или бутадиен-стирольного латекса (см. *Латексы синтетические*). Наполнителями служат мраморный или гранитный щебень (фракция 7—10 мм) и каменный песок из этих же пород (фракция 0,25—1,5 мм).

В строительной практике применяют составы, к-рые поставляются в двух упаковках. В одной из них содержится стабилизированная дисперсия полимера, в другой — сухая минеральная часть, к-рую получают предварительным перемешиванием цемента с пигментом в вибромельнице и последующим смешением окрашенного цемента с наполнителями в обычном смесителе. Бетонный состав готовят непосредственно на строительстве. Напр., состав б е т о л и т получают, смешивая компоненты в след. соотношениях (по массе): минеральная часть — 5,0; 50%-ная дисперсия — 0,4; вода — 0,4. Покрытия, к-рые образуются в результате затвердевания этого состава, характеризуются след. механич. свойствами: прочность при сжатии 25—40 Мн/м² (250—400 кгс/см²), прочность при изгибе 10—13 Мн/м² (100—130 кгс/см²). Прочность покрытия возрастает во времени: через 3 мес после нанесения состава она примерно на 10% превышает прочность обычного бетона.

Бетонные составы на основе полимерцемента рекомендуются применять в производственных помещениях, где покрытия полов эксплуатируются в условиях умеренных механич. воздействий. Составы на основе дисперсии поливинилацетата более пригодны для устройства полов с сухим режимом эксплуатации, составы на основе бутадиен-стирольного латекса — для устройства полов с влажным режимом эксплуатации.

О применении полимерных материалов для покрытия полов см. также *Полимеры в строительстве*.

Лит.: Линолеум, М., 1960; Данцин М. И., Теплопроводящий линолеум, М., 1964; Быков А. С., Данцин М. И., Зохин Г. И., Строительные материалы и изделия на основе синтетического сырья, 2 изд., М., 1970.

М. И. Данцин.

ПОЛУЧЕСТЬ полимеров, крип (сгеп, Kriechen, fluage) — процесс нарастания во времени деформации материала в режиме постоянного истинного напряжения σ . В узком смысле речь идет только о развитии обратимых деформаций, хотя часто не разделяют полную накопленную деформацию на обратимую и необратимую (пластическую) составляющие. П. наз. также процесс накопления деформации в режиме постоянной нагрузки, т. е. постоянного условного, а не истинного напряжения.

П. можно количественно характеризовать отношением деформации ϵ , развившейся до данного момента времени t , к действующему постоянному напряжению σ . Это отношение наз. *податливостью* $I(t)$, к-рая не зависит от σ при малых его значениях и в этом случае является характеристикой данного материала, определяемой только длительностью действия напряжения и темп-рой. При больших σ происходит переход в нелинейную область механ. поведения и $I(t)$ обычно возрастает с увеличением напряжения.

Измерение П. (т. е. ее характеристики — податливости) при малых σ широко используют как экспериментальный метод определения физич. состояний полимеров и темп-р переходов. В этом отношении определение податливости представляет собой основной вариант общего метода термомехан. исследования, при к-ром измеряется $I(t)$ при фиксированном значении времени для различных темп-р; температурная зависимость податливости, измеренная таким образом, представляет собой одну из основных физико-механ. характеристик материала и определяет положение областей его релаксационных состояний на температурной шкале.

Типичные зависимости $I(t)$ для различных полимерных систем, полученные при малых σ в широком диапазоне изменения t , показаны на рис. 1. Для аморфных полимеров большой мол. массы с широким молекулярно-массовым распределением характерна зависимость $I(t)$ типа представленной кривой 2, но без плато

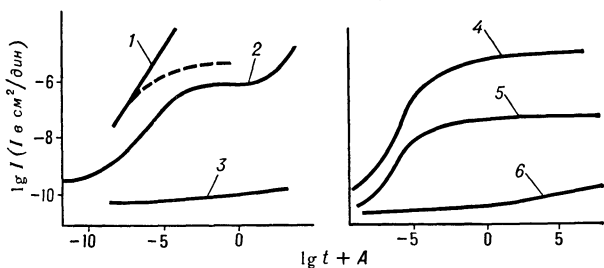


Рис. 1. Зависимости $I(t)$ для различных полимерных систем: 1 — аморфные линейные полимеры с низкой мол. массой (пунктир соответствует податливости I без учета составляющей вязкого течения); 2 — аморфный линейный полимер с большой мол. массой и узким молекулярно-массовым распределением; 3 — тот же полимер в области темп-р ниже темп-ры стеклования (т. обр., 3 — продолжение 2 в области более низких значений t); 4 — разб. сшитые гели; 5 — слабо сшитые эластомеры; 6 — закристаллизованные полимеры. Константа A на оси абсцисс выбрана так, чтобы экспериментальные данные были представлены в одном масштабе значений t .

в средней части [в этом случае наблюдается постепенное возрастание $I(t)$]. Для структурированных и сшитых полимеров характерно существование конечного предельного, равновесного значения податливости I_∞ (рис. 1, кривые 4 и 5). Значение I_∞ для пространственно структурированных полимеров (см. кривую 5) или значение $I(t)$, соответствующее области плато (см.

кривую 2), для аморфных линейных полимеров отвечает высокоэластич. состоянию, а резкое возрастание податливости для аморфных полимеров (в отсутствие химич. процессов) — переходу в вязкотекучее состояние. Для закристаллизованных полимеров (см. кривую 6) наблюдается очень медленное возрастание податливости в широком диапазоне значений времени. При $t \rightarrow 0$ для всех полимеров типичны близкие мгновенные значения податливости; они составляют ок. 10^3 Мн/м^2 (10^{10} дин/см^2), что соответствует обычным значениям I твердых аморфных тел.

Вид функции $I(t)$ определяется характером спектра распределения времен запаздывания (ретардации) системы и через эту фундаментальную характеристику материала связан со всеми остальными релаксационными функциями, описывающими механ. свойства материала при малых σ и произвольных режимах нагружения (см. *Реология*). Такой подход связан с использованием для описания зависимости $\epsilon(t)$ широко распространенной т. наз. теории наследственности. Согласно этой теории, деформация в момент времени t зависит от предшествующей истории изменения напряжений. Для теории наследственности в линейной области справедлив принцип линейной суперпозиции Больцмана — Вольтерры (см. *Больцмана — Вольтерры уравнения*), к-рый для обратимых деформаций при малых напряжениях σ м. б. записан в виде

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma}{E} + \int_{-\infty}^t I(t - \tau) \dot{\sigma}(\tau) d\tau,$$

где E — мгновенный модуль упругости. При высоких напряжениях для описания П. применяются нелинейные интегральные ур-ния. Из эмпирич. ур-ний, используемых для прикладных целей при описании экспериментальных данных по зависимости деформации ϵ от напряжения σ и времени t (особенно применительно к конструк-



Рис. 2. Типичные деформационные кривые конструкционных полимеров. τ_k — время достижения области критич. ползучести.

ционным полимерным материалам, типичные деформационные кривые к-рых показаны на рис. 2), распространение получили след. ф-лы, достаточно хорошо описывающие реальные опытные данные в интервале изменения t до 2—3 десятичных порядков:

$$\epsilon \sim \sigma^m t^n; \quad \epsilon \sim t^n \text{ sh}(\sigma/\sigma_m);$$

$$\epsilon = k_1 \sigma^m (1 - e^{-qt}) + k_2 \sigma^m t; \quad \epsilon \sim \epsilon_1 + \epsilon_2 \ln t$$

(здесь $k_1, k_2, m, n, \sigma_m, \epsilon_1, \epsilon_2, q$ — эмпирич. постоянные).

Зависимость деформации от времени обычно м. б. разделена на три характерных участка (см. рис. 2) — начальной, установившейся и критич. П. Для практич. целей не всегда требуется знать характер развития П., но важно установить время τ_k достижения области критич. П., когда начинается резкое возрастание скорости накопления деформации. Нек-рыми авторами τ_k наз. *деформационной долговечностью* материала при заданном напряжении.

Форма ур-ний, описывающих зависимость τ_k и *долговечности* от σ и абсолютной темп-ры, одинакова, хотя численные значения констант, входящих в эти ур-ния, вообще говоря, не совпадают.

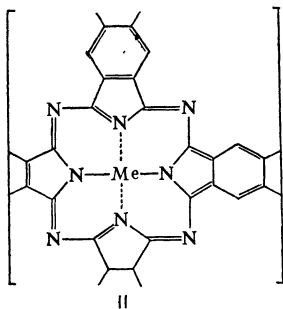
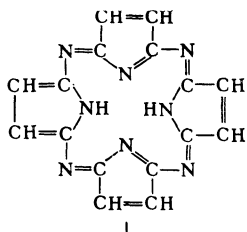
При П., поскольку она протекает при наложении деформирующего напряжения, одновременно происходит и разрушение материала (преобразование надмолекулярной структуры, появление и рост микротрещин).

Пока нет ясности, какой из этих макро-процессов (ползучесть или разрушение) первичен, а какой — вторичен. Если деформация протекает быстрее, чем разрушение, это приводит к макроползучести; в обратном случае происходит разрушение тела. Равенство значений долговечности и деформационной долговечности отвечает переходу от вынужденной высокоэластич. деформации к хрупкому разрушению. Пластификация полимера ускоряет, а ориентация замедляет П. Понижение П. равноценно повышению теплостойкости и предела вынужденной высокоэластичности.

П. обычно резко возрастает при наложении на постоянную или медленно меняющуюся нагрузку вибраций с относительно небольшой амплитудой. В этом случае развивается процесс т. наз. виброползучести, проявляющийся в значительном увеличении скорости П. по достижении нек-рых амплитуд и частот налагаемых нагрузок. Причина этого явления часто связана с саморазогревом материала из-за диссипации энергии колебаний, происходящим после нек-рого индукционного периода, что приводит к росту $I(t)$. Др. причиной ускорения развития деформаций м. б. изменение релаксационных свойств материала в режиме виброползучести из-за нелинейности режима деформирования при наложении колебаний.

Лит.: Б у г а к о в И. И., Ползучесть полимерных материалов, М., 1973. А. Я. Малкин.

ПОЛИАЗАПОРФИНЫ, полипорфирины (polyazaporphins, Polyazaporphine, polyazaporphines) — полимеры, в макромолекулах к-рых содержатся повторяющиеся азапорфиновые макроциклы (I).



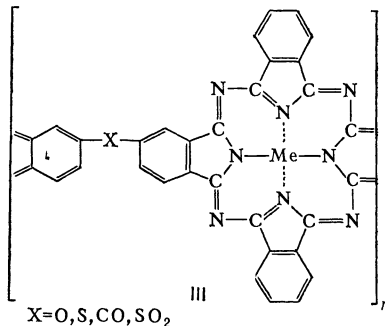
П. могут быть безметаллическими (не содержат атома металла в азапорфиновом цикле) и металлсодержащими (представляют собой комплексы с металлом); последние П. могут содержать металл одного, двух или трех типов (напр., медь, железо или никель, медь и железо, медь и никель). Такие П. наз. соответственно моно-, би- или триметаллическими.

В макромолекуле азапорфиновые макроциклы могут соединяться между собой через ароматич. или гетероциклич. кольца [полифталоцианины (II—IV), полинафталоцианины, полифураноцианины (V), политиофеноцианины (VI), через кислород, связанный с металлом двух соседних звеньев, а также непосредственно — через пиррольные циклы соседних макроколец [полимеры тетрацианэтилена (VIII, IX)].

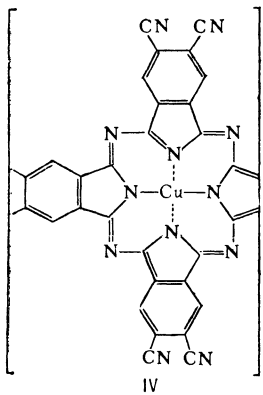
Различают П. ленточного (поясного) строения (полимеры III, IV, VII) и П. зашитого (плоскостного, или паркетобразного) и стопочного строения (полимеры II, V,

IX). П. характеризуются системой сопряженных связей, к-рая м. б. непрерывной, напр. в полимерах II, IV—IX, что создает благоприятные возможности для обобществления π -электронов по всей макромолекуле, или прерываться атомами O, S, а также группами CO, SO₂ (напр., полимер III).

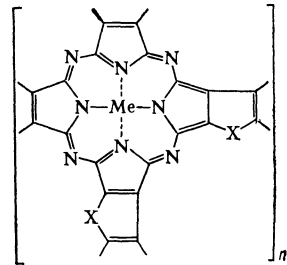
П. обладают комплексом специфич. физико-химич. свойств, обусловленных наличием 18 неспаренных π -электронов, к-рые делокализованы в плоскости азапорфинового макроцикла и придают ему ароматич. характер, а также высокую устойчивость. П. — неплавкие, труднорастворимые, гигроскопичные вещества, окрашенные в различные цвета (от сине-зеленого до черного); устойчивы при нагревании на воздухе до 300—350 °C и в инертной атмосфере — до 500—600 °C. П. частично растворимы в



X=O,S,CO,SO₂

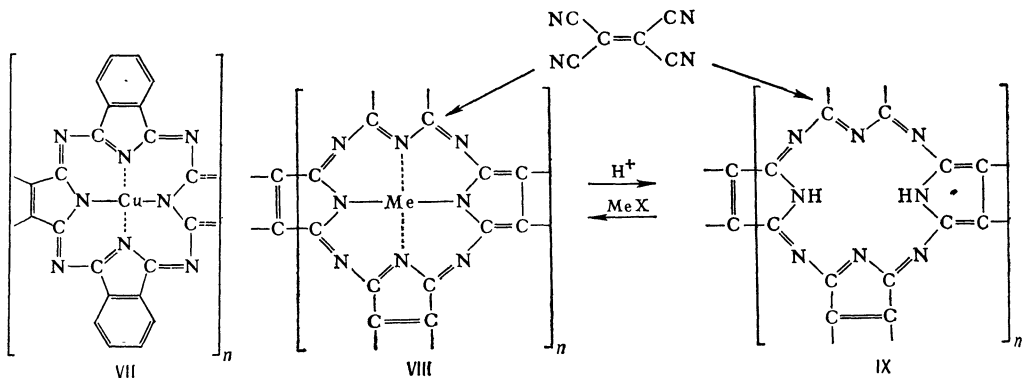


IV



V, X=O;
VI, X=S

диметилформамиде, пиридине, диметилсульфоксиде, конц. H₂SO₄. Металлич. П., содержащие Ca, Mg или Pb, в результате обработки конц. H₂SO₄ теряют атомы металла, превращаясь в безметаллические продукты; комплексы с Cu, Ni или Co при этом практически не изменяются. При длительном воздействии разбавленной H₂SO₄ П. гидролизуются.



Для металлич. и безметаллич. П. возможны взаимные переходы. Схематически такие превращения показаны на примере полимеров тетрацианэтилена (VIII, IX).

П. обладают полупроводниковыми свойствами. В зависимости от структуры, метода синтеза и условий очистки уд. электр. проводимость составляет

10^{-10} — 10^{-2} см/м (10^{-12} — 10^{-4} ом $^{-1}$.см $^{-1}$) при энергиях активации проводимости 0,5—0,15 эв. П. — высокоселективные катализаторы нек-рых реакций окислительно-восстановительного типа (окисления алкилароматических углеводородов, разложения перекиси водорода и др.).

П. получают при взаимодействии тетрафункциональных к-т ароматич. или жирного ряда, а также их производных (напр., пиромеллитовая к-та, 3,3',4,4'-тетракарбосидифениловый эфир, тетрацианэтилен, тетрацианбензол) с металлами или их солями в р-ре, расплаве и парах мономера при 200—350 °С. При проведении реакции в парах мономера П. получают в виде пленочных покрытий на изделиях любого размера и профиля, что открывает пути практич. использования этих полимеров.

Сополимерные азапорфины получают аналогичным образом, вводя в реакцию смеси соответствующих к-т или их производных. Так, для получения ленточных полимеров используют смеси ди- и тетранитрилов, напр. фталонитрила и тетрацианэтилена (полимер VII), фталонитрила и тетрацианбензола.

П. получены впервые в 1949—52 в США.

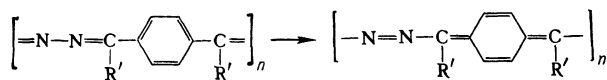
Лит.: Berlin A. A., Sherle A. I., Inorganic Macromol. Revs. 1, № 3, 235 (1971). А. А. Берлин, А. И. Шерле.

ПОЛИАЗИНЫ (polyazines, Polyazine, polyazines) — полимеры, содержащие звенья $=N-N=C-R-C=$,

где $R = -CH_2-$, $-C_6H_4-$, $-CH_2C_6H_4CH_2-$, $-C_6H_4OC_6H_4-$, $-C_6H_4SC_6H_4-$ и др.; R' и $R'' = H$, одинаковые или разные органич. радикалы, напр. $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_6H_5$.

П. — кристаллич. или аморфные полимеры линейной или циклич. структуры. Мол. масса П. может достигать 20 000, однако у П. с системой сопряженных связей, охватывающей всю макромолекулу, степень полимеризации обычно не превышает 8—12. П. ограниченно растворимы в метиловом спирте, бензоле, хлороформе, несколько лучше — в тетрагидроэтаноле, диметилформамиде, нитробензоле, крезолах, камфоре, а также в конц. серной и муравьиной к-тах. П. могут быть окрашены в цвета от желтого до темно-коричневого. Глубина окраски зависит от длины системы сопряженных связей. П., в макромолекулах к-рых участки сопряжения разделены, напр., атомами O или S, группами $-CH_2-$ или $-CH_2O-$, плавятся в интервале 220—350 °С.

Темп-ра плавления П. с системой сопряженных связей, охватывающей всю макромолекулу, обычно выше темп-ры их разложения. Пиролиз полимеров этого типа сопровождается значительными экзотермич. эффектами. Разложение П., протекающее в узком (10—20 °С) интервале темп-р, приводит к образованию термостойких продуктов, практически не содержащих азота. Наличие ароматич. циклов в цепи П., характеризующихся системой сопряженных связей, охватывающей всю макромолекулу, способствует повышению термостойкости полимеров, но не изменяет общего характера деструкции. По-видимому, термич. распаду П. этого типа предшествует их перегруппировка в полиазосоединения:



Существенно по иному протекает термодеструкция П., в макромолекулах к-рых короткие участки сопряжения разделены гетероатомами или др. группами. Термич. распад этих П. начинается при 350—400 °С и не сопровождается значительными тепловыми эффектами; образующиеся твердые продукты пиролиза

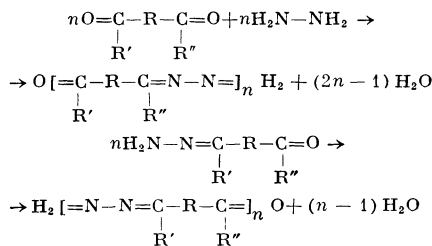
содержат азот. В результате озонлиза П. образуются сложные, трудно идентифицируемые азотсодержащие продукты окисления.

Формирование кристаллич. областей в П., в к-рых система сопряженных связей охватывает значительные участки макромолекулы, часто приводит к ослаблению таких типичных для полисопряженных систем свойств, как поглощение в длинноволновой области спектров, парамагнетизм, способность к образованию комплексов с переносом заряда и др. Это происходит, если кристаллизация сопровождается выходом из копланарности отдельных блоков сопряжения в макромолекулах П. Нарушение же регулярности чередования одинаковых структурных элементов предотвращает кристаллизацию и способствует тем самым появлению у П. свойств, типичных для полисопряженных систем.

Аморфные П. с системой сопряженных связей, охватывающей значительные участки цепи полимера, обладают полупроводниковыми свойствами и, в частности, высокой фотоэлектрич. чувствительностью в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Высокая фотоэлектрич. чувствительность часто сочетается у П. с высоким электрич. сопротивлением в темноте. П. с системой полисопряжения образуют с акцепторами электронов (напр., с Br_2 , I_2 , хлоранилом, тетрацианэтиленом) комплексы с переносом заряда, к-рые являются парамагнитными веществами, обладающими высокой электрич. проводимостью ($1 \cdot 10^{-6}$ — $7 \cdot 10^{-4}$ ом $^{-1}$.см $^{-1}$).

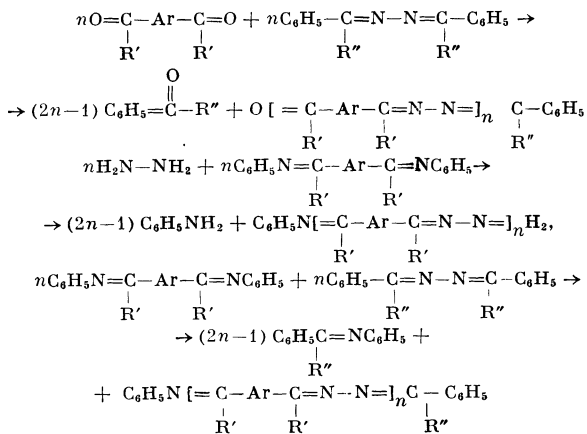
Некоторые П. характеризуются значительной фотосенсибилизирующей активностью, напр. в реакции фотоиницированного окисления аскорбиновой к-ты кислородом.

П. получают поликонденсацией по след. схемам:



Реакцию осуществляют в расплаве (с отгонкой воды) или в среде органич. к-т (напр., уксусной или масляной) при 95—110 °С.

При взаимодействии гидразина с α -дикарбонильными соединениями образуются линейные П., с γ -дикарбонильными соединениями — как линейные, так и циклические. Образованию циклич. П. способствует увеличение числа атомов углерода между карбонильными группами дикарбонильного компонента. П. могут быть получены также и по реакциям т. наз. двойного обмена:



Эти реакции проводят в р-рах (напр., в бензоле) или в расплавах (при 130—150 °С).

Впервые П. были получены Курциусом в 1889.

Лит.: Давыдов Б. Э. [и др.], Изв. АН СССР, сер. хим., № 9, 1664 (1963); Давыдов Б. Э. [и др.], ДАН СССР, 160, № 3, 650 (1965); Давыдов Б. Э. [и др.], Изв. АН СССР, сер. хим., № 9, 1664 (1963); Толицев А. В. [и др.], ДАН СССР, 147, № 3, 645 (1962); Dalelio G. F., Shoening R. K., J. Macromol. Sci., C3, № 1, 105—234 (1969); A2, № 5, 979—1043 (1968). Б. Э. Давыдов.

ПОЛИАКРИЛАМИД — см. *Акриламида полимеры*.

ПОЛИАКРИЛАТЫ — см. *Акрилатов полимеры*.

ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА — см. *Акриловой кислоты полимеры*.

ПОЛИАКРИЛОВЫЕ КЛЕИ, акриловые клеи (acrylic adhesives, Akrylklebstoffe, colles acryliques). В настоящей статье рассмотрены клеи, основным компонентом к-рых являются акриловая и метакриловая к-ты, их производные или полимеры этих соединений (см. *Акриловой кислоты полимеры* и *Метакриловой кислоты полимеры*).

Клеи на основе акриловой и метакриловой кислот и их производных. Клеи этого типа м. б. разделены на три подгруппы: 1) клеевые композиции на основе р-ров полимеров в инертных растворителях; их отверждение происходит за счет испарения растворителя; 2) клеевые композиции на основе мономеров; их затвердевание происходит в результате полимеризации; 3) смешанные клеевые композиции на основе р-ров полимеров в мономерах или смесях мономеров с инертными растворителями; их отверждение происходит в результате как испарения инертного растворителя и части мономера, так и полимеризации остальной части мономера.

В качестве инертных растворителей для приготовления клеевых композиций этого типа наиболее часто применяют ацетон, толуол, хлороформ и метилхлорид. Растворителем для акриламида и полиакриламида обычно служит вода (см. *Акриламида полимеры*).

Полимеризацию акриловой и метакриловой к-т, а также их производных, входящих в клеевую композицию, осуществляют под действием перекисей, гидроперекисей, персульфата калия, нафтената кобальта, стеарата кальция и др. веществ.

В клеевые композиции могут входить пластификаторы (эфир фталевой и фосфорной к-т, канифоль) и наполнители (цемент, кварцевая мука и др.). В качестве модификаторов в П. к. вводят виниловые мономеры (винилацетат, стирол, бутадиен и др.) или феноло-формальдегидные, мочевино-формальдегидные и эпоксидные смолы.

Клеи этой подгруппы разработаны для решения узкоспециальных задач и отличаются друг от друга составом, свойствами, технологией применения и др. Ниже рассмотрены наиболее распространенные отечественные П. к. этой подгруппы.

Клей ПК-5 предназначен для склеивания стальных деталей с деревянными, оклеенными тканью. М. б. использован для склеивания дуралюмина с дуралюмином, древесиной, стеклопластиковыми, фанерой и силикатным стеклом. В состав клея ПК-5 входит ацетоновый р-р полиметилакрилата, диметилакрилат-бис-триэтиленгликольфталат, перекись бензоила и цемент. Клей готовят последовательным смешением компонентов в емкостях из эмалированного металла или стекла. Его наносят на склеиваемые поверхности из расчета 250—300 г/м², выдерживают на воздухе в течение 10 мин при 20 °С и еще 10 мин при 60 °С (возможна выдержка только при 20 °С в течение 40—50 мин), после чего склеиваемые поверхности соединяют и выдерживают под давлением 0,5 Мн/м² (5 кгс/см²) при 80 °С в течение 6 ч. Клеевые соединения работоспособны при длительном воздействии темп-р до 80 °С или переменном воздействии темп-р ±60 °С, не разрушаются керосином

и минеральными маслами, однако не выдерживают длительного воздействия воды (см. также *Метилакрилат полимеры*). В табл. 1 приведена прочность при сдвиге клевого соединения различных материалов клеем ПК-5.

Таблица 1. Прочность при сдвиге [в Мн/м² (кгс/см²)] клеевых соединений различных материалов, полученных с применением клея ПК-5

Склеиваемые материалы	Темп-ра, °С		
	-60	20	60
Сталь ЭЯ1Т	6,5(65)	15 (150)	7,2(72)
Дуралюмин Д16АТ	6,5(65)	14,5(145)	7,0(70)
Д16АТ + дельта-древесина	—	13,6(136)	—
Д16АТ + стеклотекстолит	—	13,3(133)	—
Д16АТ + фанера	—	14,6(146)	—
Д16АТ + силикатное стекло	—	7,9(79)	—

Клей ВК-32-70 существует в виде двух модификаций, одна из к-рых (ВК-32-70а) предназначена для склеивания при подогреве листов или формованных изделий из органич. стекла силового назначения, а другая (ВК-32-70б) — для склеивания без нагревания изделий из органич. стекла несилового назначения. Этот клей можно использовать для склеивания нек-рых др. термопластов. Клей состоит из тетраметакрилат-бис-глицерофталата, перекиси бензоила и сиккатива.

Клей наносят с помощью кисти на склеиваемые поверхности из расчета 100—150 г/м², после чего выдерживают их на воздухе в течение 5—40 мин и соединяют под давлением 0,01—0,15 Мн/м² (0,1—1,5 кгс/см²). Отверждение происходит при комнатной темп-ре в течение 72 ч, при 65 °С — 4 ч. Клеевые соединения обладают хорошей прозрачностью, водо-, масло- и топливостойкостью, не подвержены действию грибков. Основным преимуществом клея ВК-32-70 по сравнению с др. клеями, применяемыми для склеивания органич. стекла, является то, что он не содержит растворителя и компонентов, разрушающих органич. стекло и др. термопласты. При склеивании этим клеем на поверхности стекла длительное время не возникает «серебра».

Клей КС-609 предназначен для клеесварных соединений металлов. В клеевую композицию входит полибутилметакрилат, бутилметакрилат, кварцевая мука и иницирующая окислительно-восстановительная система из перекиси бензоила и диметиланилина. Клей готовят растворением полимера в мономере, причем полученный сироп можно хранить 7—10 сут. После введения в него инициатора и наполнителя жизнеспособность клея составляет ок. 4 ч. Клей наносят на соединяемые поверхности слоем толщиной ок. 0,5 мм, детали соединяют и сваривают по жидкому клею. При сварке клей равномерно заполняет зазор и частично выдавливается из-под нахлестки, образуя валик шириной ок. 3 мм. Через 5 ч после сварки клей обладает уже достаточной прочностью, однако максимальная прочность достигается через 7 сут.

Прочность при растяжении и сжатии клеесварных соединений в 1,5 раза выше прочности сварного соединения тех же металлов. Важное значение имеет эластичность клея в отвержденном состоянии; в соединениях, работающих при усталостных нагрузках, клеевой слой не растрескивается и не отслаивается от металла. Клеесварное соединение устойчиво в условиях различных процессов пассивирования металлов, клеевая пленка надежно защищает сварной шов от попадания на него электролитов. Клеесварное соединение на основе клея КС-609 не склонно к старению: через 3 года после изготовления прочность и эластичность соединения сохраняются.

Водно-эмulsionный клей применяется в текстильном производстве при изготовлении

нетканых изделий. В клеющую композицию входит тройной сополимер алкилакрилата, метилольного производного акриламида и акриловой к-ты, вода и эмульгатор. Клей поставляется потребителю в готовом виде. Нетканые материалы, изготовленные с применением П. к., не мнутся и обладают хорошей светостойкостью.

Для склеивания бумаги разработан П. к., представляющий собой 10%-ный водный р-р сополимера, состоящего из 90% полиметакриламида и 10% аммонийной соли полиметакриловой к-ты. Клей поставляется потребителю в готовом виде и может храниться при комнатной темп-ре продолжительное время.

Для склеивания кожи применяют П. к., представляющий собой 20%-ный водный р-р сополимера, состоящего из 70% полиметакриламида и 30% аммонийной соли полиметакриловой к-ты. По свойствам клей не отличается от описанного выше.

Цианакрилатные клеи. Основу клеев этой подгруппы составляют эфиры цианакриловой к-ты общей ф-лы

$$\text{CH}_2 = \overset{\text{CN}}{\underset{\text{CN}}{\text{C}}} - \text{COOR}, \text{ где R — алкил. Эфиры цианакриловой к-ты обладают высокой реакционной способностью и быстро отверждаются на воздухе под влиянием следов влаги или в присутствии веществ основного характера. Благодаря высокой реакционной способности цианакрилатов отпадает необходимость введения в клеевые композиции специальных инициаторов или катализаторов полимеризации. Для регулирования вязкости клеев, эластичности клеевого соединения и его устойчивости к воздействию повышенных темп-р и жидких сред в клеевые композиции вводят пластификаторы (дибутилфталат, простые поливинилбутиловые эфиры и др.), полимерные добавки (полиэтилцианакрилат, поливинилацетат и др.) и сшивающие агенты (эфиры цианакриловой к-ты и ненасыщенных спиртов и др.).$$

Цианакрилатные клеи представляют собой низковязкие прозрачные жидкости, поставляемые в готовом для употребления виде в полиэтиленовых бутылках или ампулах. Срок хранения клея в герметизированной таре при темп-рах от 0 до 4 °С составляет 6 мес.

Клей этой подгруппы применяют для склеивания металлов, стекла, пластмасс и тканей живого организма при операциях на органах дыхания и пищеварения, в сердечно-сосудистой хирургии, хирургии внепеченочных желчных путей, печени и т. д.

Перед склеиванием материалы обезжиривают, наносят на них небольшие количества клея, совмещают склеиваемые поверхности и выдерживают их под контактным давлением 1—5 мин без нагревания. За это время происходит практически полное отверждение клея, но максимальная прочность клеевого соединения достигается спустя 24—48 ч.

При склеивании цианакрилатными клеями живых тканей их предварительно осушают с помощью сухих стерильных тампонов или тампонов, смоченных спиртом и эфиром. Клей наносят на склеиваемые поверхности выдавливанием из ампул или распылением из специального пульверизатора, затем поверхности совмещают и выдерживают под контактным давлением несколько мин. При заживлении соединяемые ткани срастаются, а клей постепенно рассасывается в организме в течение 1—6 мес.

Отвержденные цианакрилатные клеи в зависимости от строения мономеров имеют различные физико-механич. свойства и различную устойчивость к действию воды (табл. 2).

Клеевые соединения на основе цианакрилатных клеев работоспособны при длительном воздействии темп-р порядка 70—80 °С; при темп-рах выше 120 °С и при минусовых темп-рах прочность их снижается почти в 2 раза за 24 ч.

Таблица 2. Зависимость физико-механических свойств клеевых соединений дуралюмина от природы цианакрилатов

Мономер	Модуль упругости, Мн/м^2 (кгс/см^2)	Прочность при сдвиге, Мн/м^2 (кгс/см^2)	
		исходная	после 10 сут выдержки в воде
Этил- α -цианакрилат	1570(15700)	18,0(180)	8,5(85)
n-Пропил- α -цианакрилат	1000(10000)	13,0(130)	—
n-Бутил- α -цианакрилат	750(7500)	11,0(110)	7,0(70)
n-Амил- α -цианакрилат	500(5000)	8,0(80)	8,0(80)
Аллил- α -цианакрилат	750(7500)	13,0(130)	10 (100)
Б-Бутоксизтил- α -цианакрилат	350(3500)	9,0(90)	—

Цианакрилатные клеи относительно дороги, что ограничивает области их применения радиоэлектроникой, электротехникой, приборостроением и медициной. В дальнейшем следует ожидать расширения областей применения цианакрилатных клеев.

За рубежом цианакрилатные клеи выпускаются под след. фирменными марками: и с т м е н - 910 (США), ц и а н о б о н д - 5000 (Япония), г и с т о а к р и л (ФРГ).

Лит.: Кардашов Д. А., Синтетические клеи, 2 изд., М., 1968; Хрулев В. М., Синтетические клеи и мастики, М., 1970; Katz I., Adhesive materials, v. 1—2, N. Y., 1964—66; Skeist I., Handbook of adhesives, N. Y., 1962; Houwink R., Salomon G. [eds], Adhesion and adhesives, 2 ed., v. 1, Amst.—La. o.l., 1965.

А. Б. Давыдов, А. Я. Акимов.

ПОЛИАКРИЛОВЫЕ ЛАКИ И ЭМАЛИ, акриловые лаки и эмали (acrylic varnishes and enamels, Polyakryllacke und Emaillen, vernis et émaux acryliques). Эти лакокрасочные материалы подразделяют на две группы в зависимости от типа пленкообразующего:

1. Материалы на основе непревращаемых (термопластичных) высокомолекулярных акрилатов (метакрилатов) — гомо- или сополимеров эфиров акриловой и метакриловой к-т (см. *Акрилатов полимеры, Метакрилатов полимеры*), образующих покрытия при комнатной темп-ре в результате улетучивания растворителей. Такие пленкообразующие применяют для получения как лаков, так и эмалей.

2. Материалы на основе превращаемых (термоактивных) олигомеров, к-рые синтезируют сополимеризацией акрилатов и метакрилатов с акриловым мономером, содержащим функциональные группы (карбокисильные, гидроксильные, эпоксидные и др.), а также с третьим, обычно виниловым, сомономером, напр. стиролом или винилтолуолом. Эти материалы образуют покрытия, как правило, при повышенных темп-рах в результате химич. взаимодействия функциональных групп пленкообразующего друг с другом или с реакционноспособными группами др. компонентов (напр., эпоксидных смол, изоцианатов), вводимых в состав лакокрасочного материала. Превращаемые пленкообразующие используют гл. обр. для получения эмалей.

Полиакриловые лаки (П. л.) — р-ры полиакриловых пленкообразующих в смесях органич. растворителей: сложных эфиров (обычно ацетатов), ароматич. углеводов, кетонов, спиртов. В состав лаков входят также пластификаторы (гл. обр. фталаты, адипинаты, себацинаты).

Полиакриловые эмали (П. э.) — суспензии пигментов и наполнителей в П. л. Содержание этих компонентов в П. э. может изменяться от 30 до 100% в расчете на массу сухого пленкообразующего; с увеличением содержания пигментов и наполнителей ухудшается блеск покрытий. В состав П. э. могут также входить ускорители высыхания — неорганич. или органич. к-ты и др.

П. л. получают в аппаратах с мешалками растворением пленкообразующего или разбавлением его конц. р-ров, к-рые получают при синтезе полиакриловых пленкообразующих т. н. лаковым методом. После введения пластификаторов П. л. корректируют по вязкости и содержанию сухого остатка, добавляя растворитель или пленкообразующее, и очищают от примесей фильтрованием.

П. э. готовят диспергированием пигментов и наполнителей в конц. р-рах пленкообразующего в шаровых, бисерных или песочных мельницах. К пигментным пастам добавляют в смесителе необходимое количество пластификатора и р-ра пленкообразующего, корректируют эмаль по вязкости и цвету (для этого добавляют т. н. подцветочные пасты) и после тщательного перемешивания фильтруют. Для получения П. э. можно также использовать суховальцованные пигментные пасты (подробно о получении эмалей см. *Краски*).

Полиакриловые лакокрасочные материалы, как правило, стабильны в условиях хранения, транспортировки и применения. Материалы на основе пленкообразующих с карбоксильными группами рекомендуется хранить в стеклянных или алюминиевых емкостях, т. к. в другой таре, напр. из оцинкованной жести, возможна желатинизация таких лаков и эмалей. П. л. горючи, и поэтому при работе с ними, а также при хранении необходимо строго соблюдать правила противопожарной безопасности.

Полиакриловые лакокрасочные материалы применяют преимущественно для защиты металлич. поверхностей. Основной метод нанесения — пневматич. распыление. Иногда используют также методы нанесения в электрическом поле, валками, окунаем и др. П. э. наносят на загрунтованную (иногда и зашпатлеванную) поверхность; наиболее распространенные *грунтовки* — полиакриловые, алкидно-меламиновые, эпоксидные. Оптимальная толщина лаковых пленок 15—20 мкм, эмалевых, к-рые наносят обычно в 2—3 слоя, — 50 мкм (о методах нанесения см. *Лакокрасочные покрытия*).

Материалы на основе превращаемых пленкообразующих. Для получения этих материалов применяют гл. обр. сополимеры метилметакрилата с метил- или бутилакрилатом, а также сополимеры метилметакрилата с этил-, этилгексил- или стеарилметакрилатом и др. (сомомеры с длинной цепью используют для внутренней пластификации лакокрасочных пленок). Содержание пленкообразующего в лаках с рабочей вязкостью, необходимой для нанесения краскораспылителем (14—16 сек по ВЗ-4 при 20 °С), составляет 8—12%.

При необходимости улучшения адгезии и механич. свойств пленок, а в нек-рых случаях и повышения содержания пленкообразующего в лакокрасочном материале полиакрилаты совмещают с меламино-формальдегидными, низковязкими эпоксидными, перхлорвиниловыми, маслосодержащими глифталевыми смолами (с последними полиакрилаты ограничено совместимы).

Продолжительность высыхания пленок П. л. на подложке ~1 ч. Этим П. л. выгодно отличаются от нек-рых алкидных и полиуретановых лаков (в частности, используемых для получения атмосферостойких покрытий), к-рые высыхают при комнатной темп-ре в течение 12—24 ч.

Недостаток лаковых пленок, получаемых из непревращаемых полиакрилатов, — склонность к размягчению при повышенных темп-рах. Термопластичность покрытий м. б. существенно уменьшена при использовании сополимеров акрилатов с небольшими количествами (5—7%) карбоксилсодержащих сомономеров, напр. метакриловой к-ты. П. л. на основе таких пленкообразующих модифицируют конденсационными смолами, напр. меламино-формальдегидными. В результате взаимодействия карбоксильных групп полиакрило-

вого пленкообразующего с метилольными группами конденсационной смолы в покрытии образуются поперечные связи; благодаря этому увеличивается твердость пленок, их стойкость к повышенным темп-рам и бензину и улучшается также адгезия к защищаемой поверхности. Эти покрытия сушат обычно при 80—90 °С.

Пленки П. л. бесцветны, обладают высокой световой атмосферостойкостью. Они сохраняют свои свойства при темп-рах от —50 до 150—170 °С. Благодаря отсутствию в полиакрилатах гидроксильных групп пленки отличаются высокой водостойкостью. Напр., набухание пленки П. л. после выдержки в воде в течение 1 сут составляет 0,55—0,65%, пленок алкидных и полиуретановых лаков — соответственно 4,4 и 3,5%. Паропроницаемость пленок П. л. выше, чем у алкидных и перхлорвиниловых: после испытаний в течение 4 сут она составляет соответственно ~30, ~22 и ~4 мг/см². Это ограничивает применение П. л. для защиты металлов, обладающих низкой коррозионной стойкостью, напр. магниевых сплавов.

Наиболее широко П. л. применяют для защиты алюминия и его сплавов. Благодаря такой защите сохраняется цвет металла. Для повышения адгезии лаковых пленок и коррозионной стойкости металла рекомендуется предварительно анодировать алюминий в серной к-те с последующим уплотнением анодной пленки в воде. Покрытия надежны в различных климатич. условиях, включая тропические, в течение нескольких лет. Пленки П. л. обладают хорошей адгезией к покрытиям на основе многих пленкообразующих, напр. эфиров целлюлозы, перхлорвиниловых смол. Поэтому П. л. часто используют в качестве промежуточного слоя в нек-рых многослойных покрытиях.

П. э. на основе термопластичных пленкообразующих образуют покрытия, к-рые отличаются чистотой и яркостью тона, высокой атмосферо-, свето- и термостойкостью. Они хорошо шлифуются и полируются, сохраняют блеск в течение длительного времени. Недостаток покрытий темных цветов, обусловленный их низким коэфф. отражения, — склонность к размягчению под действием солнечного излучения.

П. э. сушат обычно при комнатной темп-ре в течение 1—2 ч. При необходимости сокращения продолжительности сушки (напр., в поточном производстве) темп-ру повышают до 100—110 °С.

П. э. широко применяют для окраски самолетов. Светостойкие П. э., пигментированные двуокисью титана рутильной модификации, имеющие коэфф. отражения ≥80%, наносят на различные металлич. конструкции, напр. кабины пассажирских самолетов, резервуары для хранения топлива, купола обсерваторий, с целью уменьшения их нагрева под действием солнечного излучения. Яркие флуоресцентные П. э., хорошо различимые на дальних расстояниях и при плохом освещении, наносят на крыльях, оперение и фюзеляжи самолетов, а также на ограничительные полосы взлетных дорожек аэродромов. Их используют, кроме того, для оформления витрин, выставочных стендов и др. Для сохранения яркости покрытия на него наносят П. л., содержащий добавку светостабилизатора, например 2,2-диокси-4-метоксibenзофенон. Лаковая пленка служит светофильтром, поглощающим УФ-лучи. Такие П. л. можно наносить на некоторые пигментированные лакокрасочные покрытия для уменьшения их «меления».

Материалы на основе превращаемых пленкообразующих. Наибольшее распространение получили пленкообразующие с метилольными группами, к-рые получают, напр., сополимеризацией акриламида со стиролом и акрилатами и последующим взаимодействием сополимера с формальдегидом. Такие соединения относительно дешевы и, кроме того, они хорошо смачивают

пигменты. Карбоксилсодержащие сополимеры синтезируют из акрилатов, акриловой (метакриловой) к-ты и стирола (винилтолуола). При получении сополимеров с эпоксидными группами в состав смесей мономеров вводят глицидилметакрилат, сополимеров с гидроксильными группами — оксиэтил- или оксипропилметакрилат.

Благодаря сравнительно невысокой мол. массе термореактивных полиакриловых пленкообразующих лакокрасочные материалы на их основе, разбавленные до рабочей вязкости, могут содержать ~50% сухого остатка. Покрытия на их основе отверждаются при 125—150 °С в течение 30—40 мин.

Покрытия, получаемые из П. э. с метилольными и эпоксидными группами, способны отверждаться без добавления др. реакционноспособных соединений. Для снижения темп-ры и ускорения отверждения метилольсодержащих сополимеров акрилата применяют к-ты, напр. фосфорную или *n*-толуолсульфонового (0,15—2,0% от массы пленкообразующего). П. э. на основе карбоксилсодержащих пленкообразующих отверждаются эпоксидными смолами, на основе гидроксильсодержащих — частично бутанолизированной меламиноформальдегидной смолой. Снижение темп-ры отверждения гидроксильсодержащих пленкообразующих до комнатной (или резкое ускорение процесса при высоких темп-рах) достигается введением в них изоцианатов. Ускорителями отверждения в этом случае служат октоаты или нафтенаты цинка, нек-рые амины. Такие системы обладают низкой жизнеспособностью (до 10 ч), и поэтому компоненты лакокрасочного материала смешивают непосредственно перед его нанесением.

При использовании указанных отвердителей улучшаются многие свойства покрытий. Так, при введении в состав П. э. частично бутанолизированной меламиноформальдегидной смолы улучшаются водо- и атмосферостойкость пленок, повышается их твердость. Эпоксидные смолы повышают химстойкость пленок. П. э., модифицированные изоцианатами, образуют покрытия, к-рые превосходят по светостойкости полиуретановые, получаемые на основе ароматич. изоцианатов. Свойства покрытий на основе П. э. можно также варьировать в широких пределах, изменяя состав сополимера.

Основное преимущество покрытий, к-рые образуются при отверждении П. э. на основе превращаемых пленкообразующих, перед покрытиями на основе непревращаемых полиакрилатов — способность сохранять твердость при повышенных темп-рах. Такие покрытия превосходят меламино-алидидные по декоративным и эксплуатационным свойствам (таблица). П. э. на основе

Нек-рые свойства покрытий, получаемых из эмалей на основе сополимеров акрилата, модифицированных формальдегидом, и на основе меламино-алидидных смол

Показатели	Полиакриловая эмаль	Меламино-алидидная эмаль
Твердость по карандашу	ЗН	НВ
Стойкость к механич. загрязнениям	Отл.	Удовл.
к влаге (1000 ч)	Отл.	Удовл. (мелкие пузыри)
к моющим средствам (100 ч при 60 °С)	Отл.	Неудовл.
к образованию чернильных пятен после контакта в течение 100 ч	Отл.	Неудовл.

превращаемых пленкообразующих широко используют для окраски кузовов автомобилей, а также тракторов и др. сельскохозяйственных машин, строительных конструкций из алюминиевых сплавов, шкал приборов, рулонного металла, консервной тары и др.

Все большее значение приобретают П. э., получаемые из водорастворимых превращаемых пленкообразующих,

к-рые синтезируют, напр., сополимеризацией 70—87% бутилакрилата, 5—6% акриловой к-ты, 8—24% акриламида (третьим сомономером м. б. также неакриловое соединение, содержащее карбоксильные, гидроксильные, простые эфирные или амидогруппы). Такие сополимеры становятся водорастворимыми после их обработки формальдегидом в спиртовой среде и нейтрализации карбоксильных групп аммиаком или триэтаноламином.

П. э. на основе водорастворимых пленкообразующих безопасны в пожарном отношении, менее токсичны, чем обычные полиакриловые лакокрасочные материалы. В отсутствие отвердителей они высыхают при темп-рах ок. 170 °С, при введении отвердителей (напр., водорастворимых меламино-, мочевино- или фенолоформальдегидных смол) — при более низких темп-рах. Водорастворимые П. э. используют гл. обр. для получения покрытий методом электроосаждения. Образующиеся при этом пленки обладают всеми характерными свойствами полиакриловых покрытий и отличаются лучшей адгезией к защищаемой поверхности, чем покрытия из П. э., к-рые наносят др. методами, напр. окунанием.

Лит.: Полимеризационные пленкообразователи, под ред. В. И. Елисеевой, М., 1971; Гольдберг М. М., Материалы для лакокрасочных покрытий, М., 1972; Соломон Д. Г., Химия органических пленкообразователей, пер. с англ., М., 1971; Шаров М. Я., Денкер И. И., Калинин А. Е., Лакокрасочные материалы и их применение, № 5, 25 (1960); Дубров А. В. М., там же, № 2, 80 (1962); Денкер И. И., там же, № 4, 50 (1964); Deutsche Farben-Zeitschrift, 22, Н. 12, 567 (1968); J. Oil and Colour Chem. Assoc., 52, № 6, 577 (1969).
И. И. Денкер.

ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ — см. *Акрилонитрила полимеры*.

ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫЕ ВОЛОКНА (acrylic fibers, Polyakrilnitrilfasern, fibres polyacryliques) — синтетич. волокна, получаемые из полиакрилонитрила или сополимеров, содержащих более 85% (по массе) акрилонитрила. Волокна из сополимеров, содержащих 40—85% акрилонитрила, принято называть модакриловыми. П. в. в основном (на 99%) выпускаются в виде штапельных волокон.

Получение. П. в. формуют только из р-ров. В качестве растворителей для приготовления прядильных р-ров в пром-сти используют диметилформамид (ДМФ), диметилацетамид (ДМА), водный р-р роданистого натрия, конц. азотную к-ту, водный р-р хлористого цинка, диметилсульфоксид (ДМСО) и этиленкарбонат (ЭК).

Технологич. схема производства П. в. включает стадии получения полимера, формирования волокна и регенерации растворителя. Существует большое число вариантов этой основной схемы, различающихся по виду применяемых растворителей, способу получения волоконобразующего полимера, методом формирования волокна и регенерации растворителя.

В пром-сти применяют два способа синтеза полимера, используемого для формирования П. в.: полимеризация в р-ре и суспензии (подробно об этом см. *Акрилонитрила полимеры*, *Акрилонитрила сополимеры*). Прядильный р-р, полученный по первому из этих способов, подвергают демономеризации, а затем очищают в одну или две стадии на рамных фильтр-прессах. Кроме того, его подвергают вакуумной десорбции для полного удаления газовых пузырьков и частичного удаления растворенных газов. Эта операция проводится в аппаратах пленочного типа, принцип действия к-рых основан на том, что прядильный р-р в них протекает в виде тонких пленок и тем самым обеспечивается большая поверхность удаления газов. В зависимости от вида растворителя подготовка прядильного р-ра к формированию проводится при различных темп-рах: от 0 до 5 °С при использовании HNO₃, до 50—80 °С при использовании ЭК, ДМФ, ДМА.

При получении полимера суспензионным способом для приготовления прядильного р-ра необходима двухстадийная операция растворения полимера. В зависимости от вида растворителя ее проводят на холоду (HNO_3) или при нагревании (ДМФ, ДМА). На первой стадии порошок полимера суспендируют в растворителе. При этом в зависимости от скорости набухания полимера и степени его измельчения применяют различные аппараты: малого объема и с быстродействующим перемешивающим устройством или большого объема и с более тихой мешалкой, рассчитанной на высоковязкую среду. На второй стадии происходит растворение полимера при нагревании в аппаратах непрерывного действия, пленочных аппаратах с мешалками или в шнеках (в последнем случае разогрев может происходить в результате действия сил трения, возникающих при работе шнека в автогенном режиме).

При формировании П. в. по сухому методу нагретый до 90—120 °С прядильный р-р (в этом случае в качестве растворителя применяют ДМФ или ДМА) при помощи дозирующих насосов продавливается через отверстия фильеры в обогреваемую воздушную шахту. Высыхание полимера из р-ра происходит в результате испарения растворителя. Сухое формирование возможно только из конц. прядильных р-ров (20—35% полимера) и при сравнительно высокой темп-ре в шахте (200—280 °С). Из прядильной шахты волокно выходит пластифицированным с содержанием растворителя 8—12%. Основное достоинство сухого метода — высокая скорость формирования (200—600 м/мин). Волокна отличаются малой напряженностью внутренней структуры и поэтому мягки и эластичны. Недостатки сухого метода — ограниченное число отверстий в фильере (несколько сотен) и необходимость поддерживать в шахте концентрацию паровоздушной смеси выше предельно допустимой взрывной концентрации.

При мокром методе формирования прядильный р-р (в этом случае возможно применение любого растворителя) продавливается дозирующими насосами через отверстия фильеры в жидкую осадительную ванну, содержащую смесь растворителя (из к-рого приготовлен прядильный р-р) с осадителем полимера. В зависимости от вида осадителя, его количества и темп-ры ванны получают волокна с различными свойствами.

В пром-сти в качестве осадителей чаще всего применяют воду, обладающую наибольшей осадительной способностью, а также различные органич. жидкости, не смешивающиеся с водой, но смешивающиеся с растворителем (керосин, жирные спирты, гексантриол и др.).

Из осадительной ванны выходит волокно, представляющее собой полимерный студень, инклюдированный осадительной ванной. Содержание полимера в таком волокне составляет 17—15%. Оно обладает высокопористой структурой (внутренняя поверхность порядка сотен м²/г).

Основные достоинства мокрого метода формирования — применение фильер с очень большим числом отверстий (более 100 000) и более широкие возможности варьирования свойств получаемых волокон. Недостаток этого метода — ограниченная скорость формирования (40—60 м/мин).

Для придания волокну необходимой прочности его подвергают вытяжке. Эту операцию для П. в. можно проводить на различных стадиях его изготовления: после осаждения, во время и после промывки и, наконец, после сушки.

После осаждения полимер в волокне находится в пластифицированном состоянии (пластифицирован растворителем). Такое волокно растягивается легче и при более низких темп-рах, однако в этом случае эффективность вытягивания, т. е. прирост прочности на единицу деформации, ниже, чем при вытягивании волокна, не содержащего пластификатора. Вытяжка

пластифицированного П. в. составляет 600—1300% в зависимости от условий осаждения. Темп-ра выбирается обычно в пределах 80—100 °С.

Вытяжка промытого волокна, лишённого растворителя, но инклюдированного водой, происходит труднее, не превышает 600% и проводится при 100—130 °С. Вытяжке только на этой стадии подвергают волокна, сформованные из р-ров в HNO_3 , т. к. их нежелательно нагревать до высоких темп-р без предварительного удаления растворителя.

Сухое волокно вытягивается при более высоких темп-рах (150—160 °С). Этот способ наиболее эффективен, однако применяется в основном при получении волокон технич. назначения, т. к. при 150—160 °С П. в. приобретают слегка кремовый оттенок из-за химич. изменений макромолекул (группы $-\text{C}\equiv\text{N}-$ превращаются в последовательности групп $-\text{C}=\text{N}-$ с сопряженными двойными связями). Часто применяют комбинированные режимы придания ориентированной структуры полимеру в волокне. В этом случае свежесформованное волокно незначительно вытягивается для придания ему нек-рой прочности после осаждения, затем следует отмычка от растворителя и далее, перед сушкой, волокно подвергается основной вытяжке. В случае необходимости повышения прочности волокна его вытягивают еще раз в сухом состоянии.

Вытяжка волокна производится на различных машинах и в разных средах. Волокна, сформованные в водных осадительных ваннах, вытягивают после осаждения как в горячих водных р-рах растворителя, так и в паровых шахтах. Волокна, сформованные в осадительных ваннах, содержащие высококипящие органич. осадители, вытягиваются или на горячих поверхностях или в нагретой смеси осадителя и растворителя. Вытягивание волокна перед сушкой производится в кипящей воде или паровых шахтах, сухого волокна — на горячих поверхностях, с применением инфракрасных нагревателей, различных теплоносителей (жидких и гранулированных твердых), в газовых шахтах и др. методах.

П. в., сформованные по любому способу, после осаждения всегда содержат растворитель. При сухом формировании его содержание составляет 8—12%, при мокром — до 300%. Для удаления растворителя П. в. промывают водой и водным р-ром растворителя или смесь растворителя с органич. осадителем, к-рые затем направляются на регенерацию. В результате промывки не только удаляется растворитель, но и изменяется структура волокна. Концентрация полимера в нем повышается до 30—45% (по объему), т. е. волокно сжимается; несколько снижается его пористость и повышается темп-ра стеклования благодаря увеличению межмолекулярных связей в полимере. Время промывки колеблется от 15 сек до 3 мин в зависимости от вида применяемого растворителя, условий формирования и конструкции машины.

Цикл по растворителю на производствах П. в. замкнут. Поэтому необходимо, чтобы расход воды на промывку был возможно более низким. В этом случае промывные воды, идущие на регенерацию, будут иметь наивысшую концентрацию растворителя. Промывка производится обессоленной водой методом противоточка, применяются машины с большим числом секций и промежуточных отжимов.

В процессе производства П. в. в циркуляции находится большое количество растворителя, к-рый подвергается регенерации. При сухом методе формирования ДМФ или ДМА сначала конденсируется из паровоздушной смеси, а оставшийся в смеси ДМФ или ДМА абсорбируется промывными водами, к-рые подвергаются регенерации. При мокром методе растворитель регенерируется, как правило, из водного р-ра (смесь осадительной ванны и промывных вод); летучие растворители

(ДМФ, ДМСО и ДМА) — ректификацией, нелетучие или мало летучие — упариванием. В последнем случае все накапливающиеся примеси остаются в растворителе. Для их удаления применяют различные методы: кристаллизацию, ионный обмен, экстракцию, химич. обработку и др.

Сушка П. в. может производиться в аппаратах различного типа; наибольшее распространение получили сушилки с перфорированными барабанами. При сушке П. в. необходимо обеспечить возможность свободной усадки волокна, к-рая происходит при любых темп-рах и определяется механизмом капиллярной контракции (усадки), т. к. мокрое волокно является высокопористым материалом. Пористость волокна, в свою очередь, определяется условиями его формирования, вытягивания и промывки. Для сохранения заданной надмолекулярной полимерной структуры волокна нежелателен нагрев его в сушилке, особенно в последних зонах, выше темп-ры стеклования: (80—90 °С). Во время сушки карасная структура полимера контрактурует и содержание полимера увеличивается до 85—99% (по объему). Содержание влаги в волокне перед сушкой составляет 150% от массы полимера; после сушки — 0,5—2%.

Для придания П. в. устойчивости к нагреванию (до 150 °С) и при кипячении в воде их подвергают термообработке (кратковременный прогрев сухого волокна в условиях натяжения). Во время этой операции можно снизить или, наоборот, увеличить усадочность волокна, подбирая условия натяжения, изменить его блеск, сделать более однородным по механич. свойствам. Аппаратурно операцию термообработки часто оформляют в блоке с сушилкой, чтобы не охлаждать волокно после сушки. Темп-рный режим при термообработке м. б. различным (от 100 до 160 °С) в зависимости от требований, предъявляемым к готовым волокнам.

Для повышения способности перерабатываться на текстильных машинах волокну придается извитость (гофр). Для этого волокно быстро нагревают (для нек-рого размягчения), сминают и затем охлаждают в сжатом состоянии. Гофрировка производится на специальных машинах, имеющих нагревающее устройство, питающее вальцы и закрытую камеру, в к-рой волокно прессуется при заданном давлении (подробно об этом см. *Высокообъемные нити*). Величину извитости и ее устойчивость регулируют темп-рой нагрева волокна, давлением в камере и условиями охлаждения. Для различных видов П. в. производится различная гофрировка как по степени извитости, так и по устойчивости извитка при нагружении.

П. в. обладают довольно высокой жесткостью и электризуемостью. Для уменьшения этих недостатков на поверхность волокна наносят два вида поверхностно-активных веществ: 1) неионогенные (производные полиоксизтилена)—для смачивания и 2) ионогенные (полифункциональные амины и их соли) — для антистатич. обработки. Препараты наносят на волокно из водных эмульсий погружением волокна в эмульсию и пропусканием волокна по поверхности валика, смоченного эмульсией. Эти операции могут производиться как одновременно (из эмульсии, содержащей оба вида поверхностно-активных веществ), так и раздельно. Препараты наносят на отмытое волокно. Возможно нанесение их до сушки волокна, после сушки, после стабилизации и после гофрировки. При нанесении эмульсии до сушки волокно сорбирует большое количество препарата, часть к-рого остается после сушки внутри волокна. Антистатич. препараты, особенно основного характера, наносят, как правило, после тепловых

операций, т. к. полимер при нагревании в щелочной среде желтеет. Количество препаратов, наносимых на волокно, колеблется от 0,2 до 0,3% от массы волокна.

П. в. могут производиться в окрашенном виде. При крашении в массе к прядильному р-ру подмешивается тонко размолотый пигмент (величина частиц менее 0,5 мкм). При формировании весь пигмент остается в волокне, обеспечивая его равномерную окраску. Таким образом окрашивают волокна в глубокие темные тона (чаще всего в черный цвет). Окраска, полученная таким методом, отличается высокой устойчивостью к различного рода обработкам, к свету и атмосферным воздействиям. Поверхностное крашение П. в. осуществляют после стадии его промывки (до сушки), используя высокую пористость влажных П. в. и их большую внутреннюю поверхность. На волокно кратковременным окунанием жгута наносят р-р красителя. Краситель в течение нескольких секунд сорбируется порами волокна. После сушки поры волокна закрываются, прочно фиксируя краситель. При этом можно использовать красители любого класса. Предпочтительнее применять специальные основные красители, т. к. на П. в. они дают наиболее яркие и устойчивые выкраски. При поверхностном крашении волокна приобретают менее равномерную окраску; этот метод более пригоден для окраски в светлые тона. Оба метода крашения П. в. экономичны, т. к. обеспечивают 100%-ное использование красителей.

См. также *Крашение волокон, Крашение химических волокон в массе*.

Свойства. Ниже приведены нек-рые физич. свойства П. в.:

Темп-ра размягчения, °С	180—200
Плотность, г/см ³	1,12—1,20
Влагосодержание, % (при относительной влажности воздуха 65%)	0,7—2,0
Показатель преломления	1,52
Темп-ра стеклования, °С	80—90

По своим механич. свойствам (табл. 1) П. в. очень близки к шерсти; в этом отношении они превосходят все остальные химич. волокна.

Таблица 1. Механические свойства полиакрилонитрильных волокон

Название волокна (страна-изготовитель)	Прочность, гс/текст	Относительное удлинение, %	Прочность в мокром состоянии, % от прочности сухого	Прочность в шетле, гс/текст	Начальный модуль, Мн/м ² (кгс/мм ²)	Работа разрыва, н·м, или гс·см
Орлон 42 (США)	27—30	34—28	80	12—16	30(3)	1,5—2,0
Куртель (Англия)	24—29	37—33	85	9—10	15—30 (1,5—3,0)	1,5—2,0
Кашмилон (Япония)	23—25	39—25	82	7—12	30—40(3—4)	1,5—2,0
Анилана (ПНР)	22—24	35—31	89	9—10	10—20(1—2)	1,5—3,0
Нитрон (СССР)	35—35	25—33	80	10—12	30—50(3—5)	1,5—3,0

П. в. устойчивы к действию сильных к-т средней концентрации даже при нагревании (табл. 2), а также к щелочам средней концентрации (табл. 3).

Растворители, применяемые для стирки и чистки одежды — бензин, ацетон, четыреххлористый углерод,

Таблица 2. Условия обработки полиакрилонитрильных волокон в кислотах, при которых прочность волокон падает на 5%

Кислота	Концентрация, %	Время обработки, сут	Темп-ра, °С	Кислота	Концентрация, %	Время обработки, сут	Темп-ра, °С
Серная	10	3	65	Азотная	20	3	90
Соляная	18	280	20	Ортофосфорная	70	3	65
То же	37	3	20	Фтористоводородная	35	3	65
»	18	14	75	Уксусная ледяная	—	3	65
Азотная	20	280	20				
То же	40	70	20				
»	20	35	50				
»	20	4	75				

гревания на воздухе до 300 °С даже при воздействии едких щелочей, минеральных к-т и солей; он обладает высокой водо- и маслостойкостью, стоек к действию органич. растворителей. Введение в макромолекулу этого П. блоков дурофениленоксида улучшает механич. и электр. свойства полимера при высоких темп-рах.

Темп-ры разложения П. в инертной атмосфере превышают 400—450 °С. Темп-ры заметной термоокислительной деструкции разветвленных и линейных П. лежат в интервале 300—350 °С. Скорость термоокислительной деструкции у П. с $n=2$ (Ф-лы I и II, см. выше) уменьшается в ряду: нафтилен-2,6 > *n*-фенилен > антрилен-9,10. Устойчивость к термоокислению у разветвленных полибензолов ниже, чем у разветвленных поликсилиленов и др. полистиленариленов, а у шшитых П. выше, чем у разветвленных.

Шшитые П., особенно содержащие полифениленовые блоки, характеризуются высокой абляционной стойкостью. Все П. являются самозатухающими полимерами. Коэфф. теплопроводности полимера из монохлорметилдифениленоксида, $0,43-0,46$ дж/(м·сек·К) [0,37—0,4 ккал/(м·ч·°С)]. П. не сорбируют влагу в этом отношении они значительно превосходят отвержденные феноло-формальдегидные смолы, устойчивы к действию радиации. Вязкость жидких разветвленных П. ($Ag = C_6H_6 \cdot m R_m$; R = алкил C₁—C₅, $m = 1-5$; $n = 1-4$) после воздействия β-радиации (интенсивность $2 \cdot 10^7$ дж/кг, или $2 \cdot 10^9$ рад) возрастает лишь на 150% (минеральных масел — на 500%).

П. — хорошие диэлектрики. Диэлектрич. проницаемость и тангенс угла диэлектрич. потерь П. (I, Ag = дифениленоксид, $n = 1$) составляют соответственно 3,38 и 0,024; для П. (I, Ag = три-*n*-фенилен, $n=1$) — соответственно 3,10 и 0,009. П. обладают хорошей адгезией к армирующим волокнам (синтетическим и стеклянным), к-рая у полибензолов сохраняется при нагревании (250 °С) в течение 3000 ч.

Разветвленные П., содержащие в цепи достаточное число галогеналкильных групп, можно отверждать простым нагреванием до 120—140 °С в присутствии не отделенного катализатора поликонденсации. Если необходимо, вводят, кроме того, сшивающие агенты — дигалогеналканы или дигалогеналкиларилы (напр., α, α'-дихлорксилон). Скорость отверждения разветвленного полистиленфенилена (мол. м. 5000) в присутствии катализаторов Фриделя — Крафта в зависимости от природы дигалогеналканов возрастает в ряду: 1,4-дибромбутан > 1,3-хлорбромпропан > 1,6-дибромгексан > бромистый метилен > 1,2-дибромэтан. Чем выше мол. масса полимера, тем меньше требуется сшивающего агента.

П. могут отверждаться серой при 200—250 °С. Процесс протекает по радикальному механизму посредством соединения алкиленовых групп цепи мостиками —S_x—. Скорость отверждения снижается при наличии в макромолекуле электроотрицательных заместителей. Реакцию можно проводить в две стадии: сначала нагревать П. с серой до получения растворимого сульфидированного форполимера, а затем при темп-ре выше 200 °С перевести его в шшитую форму. Применение AlCl₃ снижает темп-ру сульфидирования до 80—90 °С, при этом полисульфидные мостики образуются между ароматич. циклами полимерных цепей.

Отвержденные серой П. термо- и химстойки, обладают хорошей адгезией к металлам. Стеклопластики на основе таких П. по физико-механич. показателям превосходят стеклопластики на основе феноло-формальдегидных смол. Сульфидированные П. проявляют стабилизирующий эффект подобно низкомолекулярным соединениям типа RSSR (R — алкил или арил).

Переработка и применение. П. можно перерабатывать прессованием. При изготовлении армированных

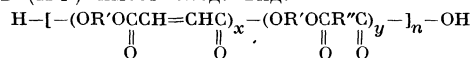
пластиков на основе разветвленных полимеров, содержащих в макромолекулах хлоралкильные группы, в присутствии катализатора Фриделя — Крафта давление прессования составляет 0,14 Мн/м² (1,4 кгс/см²) для стеклопластиков и 3,58 Мн/м² (35,8 кгс/см²) для пластиков, армированных алюминоборсилкатными волокнами. Последующее отверждение изделия проводят сначала в течение 2 ч при 180—200 °С, затем в течение 48 ч при 200—240 °С.

В пром-сти выпускают П. на основе хлорметилдифениленоксида (смола дорил и ее модификация, содержащая в макромолекулах блоки дурофениленоксида, — США), поли-*n*-ксилилен и его монохлорзамещенное производное. Дорил применяют для приготовления электроизоляционных лаков, электроизоляционных пресматериалов (наполнители — стекловолокна, асбестовая ткань, окись магния), пенопластов, используемых как теплоизоляционный строительный материал. Этой смолой прошивают ткани для придания им негорючести. Стеклопластики на основе дорила применяют для обшивки ракет, работающих на жидком топливе.

Жидкие П. используют как смазочные масла и теплоносители. Сульфидированные форполимеры рекомендуют для изготовления лаков, отверждаемых термически, а также как связующее в производстве стеклопластиков.

Лит.: Филиппс Л., Хим. и технол. полимеров, № 11, 13 (1965); Гуров А., Зеленецкий А., там же, № 11, 115 (1965); Юкельсон П. И., Глуховский В. С., Усп. хим., 38, в. 12, 2155 (1969); Bilow N., Miller L. J., J. Macromol. Sci., A3, № 3, 501 (1969); Юкельсон П. И., Назарова А. Б., Гармонов В. И., Высокомол. соед., A13, 821 (1971). А. Н. Зеленецкий.

ПОЛИАЛКИЛЕНГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТЫ И ПОЛИАЛКИЛЕНГЛИКОЛЬФУМАРАТЫ, полималеинаты и полифумараты [poly(alkylene glycol maleates) and poly(alkylene glycol fumarates), Polyalkylen glykolmaleinate und Polyalkylen glykolfumarate, maléates et fumarates des polyalcylène-glycols] — продукты поликонденсации малеиновой и фумаровой к-т с алифатическими (реже арилатифатическими) гликолями. Общая фла полималеинатов (ПМ) и полифумаратов (ПФ) имеет след. вид:



где R' и R'' — радикалы, входящие в состав молекул гликолей и модифицирующих двухосновных к-т; $x = 1-5$; $y = 0-5$; $n = 1-20$. Иногда ПМ и ПФ наз. соответственно полиэфирмалеинатами и полиэфирфумаратами. Эти термины неточны, т. к. суффикс «ат» уже свидетельствует о принадлежности данного соединения к классу эфиров, так что нет необходимости вводить в название слово «эфир».

Получение

Исходные вещества. Для синтеза ПМ и ПФ, помимо малеиновой и фумаровой к-т, используют малеиновый ангидрид (о свойствах этих соединений см. Малеинового ангидрида полимеры и сополимеры, Малеиновой и фумаровой кислот сополимеры). Аналоги ПМ и ПФ — полиэферы др. ненасыщенных двухосновных к-т, напр. итаконовой, цитраконовой, мезаконовой и хлормалеиновой, имеют значительно меньшее практич. значение.

Для регулирования свойств ПМ и ПФ (напр., для улучшения их растворимости в органич. соединениях, способных к сополимеризации с ними, повышения огнестойкости или химич. устойчивости их сополимеров) в поликонденсацию вместе с основными реагентами вводят обычно т. наз. модифицирующие к-ты или ангидриды: фталевый ангидрид, изофталевую и терефталевую к-ты, тетра- и гексагидрофталегий,

где R — остаток гликоля, x и y — число звеньев стирола в сшивающих мостиках.

Отверждение полиэфирных смол протекает по радикальному механизму, обычно в присутствии перекисных инициаторов (напр., перекисей бензоила, дикумила, метилэтилкетона или циклогексанона, гидроперекиси кумола) при 80—150 °С; в случае использования ускорителей — при 20—30 °С и даже более низких темп-рах (отверждение на холоду). Эффективные ускорители, применяемые в сочетании с перекисью бензоила, — третичные амины, напр. диметил-, диэтил- или диэтаноланилин; с перекисями на основе кетонов и гидроперекисями — нек-рые соли Co и V. В качестве ускорителей сополимеризации можно применять также меркаптаны, π -комплексы металлов, аскорбиновую и диоксималеиновую к-ты и др.

Сополимеры стирола с ПМ и ПФ обычного состава (немодифицированные или модифицированные фталевой к-той), характеризующиеся оптимальными механич. свойствами, получают в присутствии иницирующих систем, содержащих нафтенат кобальта с гидроперекисью кумола или перекисью метилэтилкетона. Известны многокомпонентные иницирующие системы, состоящие из двух инициаторов (напр., гидроперекиси кумола и перекиси бензоила), одного инициатора и двух ускорителей (напр., гидроперекиси кумола, нафтената кобальта и диметиланилина), двух инициаторов и двух ускорителей (напр., перекиси бензоила, гидроперекиси кумола, диметиланилина и нафтената кобальта). Выбор инициатора и ускорителя, а также их дозировка зависят от состава полиэфира и мономера, их соотношения и условий переработки. Процесс экзотермичен [теплота сополимеризации 210—500 кДж/кг (50—120 ккал/кг)].

Полиэфиры можно отверждать также в присутствии неперекисных инициаторов: соединений, склонных к кето-енольной таутомерии (напр., фенилацетальдегида, дезоксибензоина, гидратропового альдегида), динитрила азоизомаэляной к-ты, окиси стирола или ионных катализаторов, напр. $TiCl_4$, $SnCl_2$ или BF_3 . Возможно также отверждение фотохимич. и радиационным методами.

Свойства

В зависимости от состава, химич. строения и мол. массы (к-рая обычно лежит в пределах 500—3000) ПМ и ПФ — вязкие жидкости или твердые вещества различной окраски (бесцветные, светло-желтые, янтарные, темно-красные, коричневые); плотность 1100—1500 кг/м³, или 1,1—1,5 г/см³ (20 °С). Показатель преломления полиэфиров увеличивается при повышении степени поликонденсации и замене алифатич. модифицирующих к-т ароматическими. Этот показатель связан линейной зависимостью с кислотным числом (КЧ) полиэфиров. Так, для полидиэтиленгликольмалеинатов и полидиэтиленгликольмалеинатфталатов (1,1:0,67:0,33) такая зависимость выражается соответственно ф-лами:

$$n_D^{20} = 1,5024 - 89 \cdot 10^{-6} \text{ КЧ};$$

$$n_D^{20} = 1,5221 - 108 \cdot 10^{-6} \text{ КЧ}$$

Большинство промышленных ПМ и ПФ аморфно, однако при использовании нек-рых видов сырья и специальных методов синтеза получают полимеры, содержащие кристаллич. фазу, напр. полиэтиленгликольфумарат, полиэфиры на основе полиоксипропиленгликолей, нек-рые полиэфиры, модифицированные себациновой и терефталевой к-тами, в частности полученные двухстадийной поликонденсацией. Темп-ра размягчения твердых ПМ и ПФ достигает 100—130 °С. Мол. массу ПМ и ПФ определяют обычно химич. методом (по конечным группам); возможно применение зблускопии и криоскопии. Зависимость характери-

стич. вязкости $[\eta]$ в $\text{дл}^3/\text{г}$ полигексаметиленмалеината и полигексаметиленфумарата в хлороформе от степени их поликонденсации (P) выражается соответственно ур-ниями:

$$[\eta] = 2,79 \cdot 10^{-4} P^{0,73}; \quad [\eta] = 2,55 \cdot 10^{-4} P^{0,8}$$

Вязкость расплава полиэфиров возрастает пропорционально P^x (где $x = 2 - 6$), а при $P = \text{const}$ — с увеличением соотношения между концевыми карбоксильными и гидроксильными группами. При введении в макромолекулы ПМ или ПФ остатков ароматич. к-т вязкость их расплавов значительно возрастает; модифицирование же полиэфиров нек-рыми алифатич. к-тами, напр. янтарной или адипиновой, приводит к уменьшению вязкости расплава.

ПМ и ПФ растворяются в кетонах, эфирах, хлорированных углеводородах и многих виниловых и аллиловых мономерах с образованием р-ров различной естественной окраски, аналогичной окраске полиэфиров. Вязкость р-ров этих полиэфиров в мономерах снижается с увеличением содержания мономера и особенно резко при повышении темп-ры (рис. 2). Нек-рые

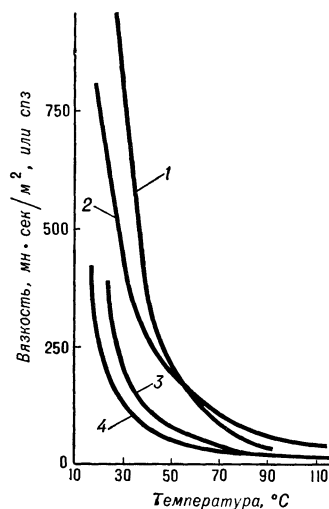


Рис. 2. Зависимость вязкости полиэфирных смол от температуры: 1 — ПН-2; 2 — ПН-3; 3 — ПН-1; 4 — ПН-4.

полиэфирные смолы проявляют тиксотропные свойства; эти свойства можно также придать введением специальных добавок, напр. бентонита (глина), белой сажи, поливинилхлорида и др.

Свойства отвержденных полиэфирных смол (сополимеров) зависят от химич. состава и строения сомономеров, мол. массы, природы концевых групп полиэфиров, условий сополимеризации и др. Типичные свойства р-ров ПМ и ПФ в стироле, применяемых в качестве связующих, а также отвержденных (незаполненных) полиэфирных смол приведены ниже:

Растворы	
Плотность при 20 °С, кг/м ³ (г/см ³)	1 000—1 400 (1, 0—1, 4)
Вязкость при 20 °С, мн·сек/м ² , или спз	75—7 000
Показатель преломления n_D^{20}	1, 49—1, 55
Отвержденные смолы	
Плотность при 20 °С, кг/м ³ (г/см ³)	1 400—1 500 (1, 1—1, 5)
Показатель преломления n_D^{20}	1, 52—1, 57
Уд. теплоемкость, кДж/(кг·К) [ккал/(кг·°С)]	1, 05—2, 30 [0, 25—0, 55]
Теплопроводность, вт/(м·К) [ккал/(м·ч·°С)]	0, 15—0, 22 [0, 13—0, 19]
Темп-рный коэфф. линейного расширения, °С ⁻¹	(70—200)·10 ⁻⁶
Теплостойкость, °С	55—250
по Вика	40—100
по Мартенсу	40—100
Прочность, Мн/м ² (кгс/см ²)	20—100
при растяжении	(200—1 000)
при сжатии	80—200
при изгибе	(800—2 000)
	30—130
	(300—1 300)

Относительное удлинение, %	0,2—7
Модуль упругости при растяжении, $Gн/м^2$ ($кгс/см^2$)	1,5—4,5 (15 000—45 000)
Твердость по Бринеллю, $Мн/м^2$ ($кгс/мм^2$)	100—350 (10—35)
Ударная вязкость, $кдж/м^2$, или $кгс·см/см^2$	2—15
Диэлектрич. проницаемость при 1 $Мгц$. .	2,8—5,0
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 1 $Мгц$	0,01—0,04
Уд. электрич. сопротивление	
поверхностное, $Том$ ($ом$)	1— 10^4 (10^{12} — 10^{15})
объемное, $Гом·м$ ($ом·см$)	10^{-10} (10^{12} — 10^{15})
Электрич. прочность, $Мв/м$, или $кв/мм$	15—25

Одно из важнейших свойств сополимеров ПМ и ПФ с различными мономерами, определяющих условия применения этих продуктов,—теплостойкость. Последняя возрастает при увеличении плотности сшивки ПМ или ПФ вследствие повышения содержания двойных связей в исходном полиэфире и увеличения степени их превращения при сополимеризации. Степень превращения возрастает в результате изомеризации малеиновой к-ты в фумаровую при синтезе полиэфира, а также в результате правильного выбора соотношения реагентов и условий сополимеризации. Максимальная теплостойкость большинства сополимеров ПМ и ПФ со стиролом наблюдается при содержании стирола 30—40% (рис. 3). Как правило, при одинаковой плотности сшивки теплостойкость сополимеров полиэфиров, модифицированных ароматич. или алициклич. к-тами, выше, чем у сополимеров на основе ПМ и ПФ, модифицированных алифатич. к-тами. Аналогичное влияние на свойства отвержденных смол оказывает состав диолов. В частности, весьма теплостойкие сополимеры

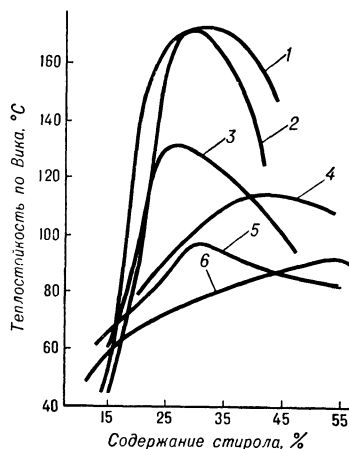


Рис. 3. Влияние содержания стирола на теплостойкость его сополимеров с различными полиэфирами: 1 — полидиэтиленгликольмалеинат; 2 — полиэтиленгликольмалеинат-адилинат (3 : 2 : 1); 3 — полиэтиленгликольмалеинатфталат (2 : 1 : 1); 4 — полипентаэритритдихлоргидринмалеинатфталат (2 : 1 : 1); 5 — полидиэтиленгликольмалеинатфталат (3 : 2 : 1); 6 — полидиэтиленгликольмалеинатдифенат (3 : 2 : 1).

получены из полиэфиров на основе гидрированного и оксипропилированного дифенилолпропана (теплостойкость по Мартенсу выше 100 °C).

С повышением мол. массы ПМ и ПФ темп-ра стеклования и теплостойкость сополимеров возрастают. Теплостойкие сополимеры, у к-рых в значительной мере сохраняется прочность при нагревании до темп-ры выше 200 °C, м. б. также синтезированы сополимеризацией полиэфиров с полифункциональными мономерами, напр. триаллилциануратом.

Обычно прочность, твердость и модуль упругости при растяжении сополимеров достигают максимальных значений при содержании модифицирующих к-т ~0,15—0,50 моль на 1 моль суммарного количества кислотных реагентов. Жесткость сополимеров увеличивается с повышением концентрации двойных связей в исходных ПМ и ПФ, а при постоянстве последней — с повышением содержания в них ароматич. циклов.

Оптимальные механич. свойства сополимеров со стиролом немодифицированных ПМ и ПФ, а также моди-

фицированных фталевой к-той, достигаются при мол. массе исходных ПМ и ПФ 700—1200. С увеличением концентрации концевых карбоксильных групп при постоянстве мол. массы полиэфиров прочность и модуль упругости при растяжении сополимеров возрастают.

Оптимальное содержание мономера в полиэфирной смоле зависит от степени ненасыщенности и состава ПМ и ПФ. Как правило, максимум твердости и прочности сополимеров полиэфиров со стиролом соответствует 30—40%-ной концентрации мономера в исходных растворах. Если степень ненасыщенности полиэфиров мала [молярная концентрация ненасыщенной кислоты (или ангидрида) менее 50% от суммы кислотных реагентов], прочность отвержденных продуктов монотонно возрастает с увеличением содержания стирола.

Для получения сополимеров, характеризующихся повышенными ударной вязкостью (15—100 $кдж/м^2$, или $кгс·см/см^2$), деформируемостью (относительное удлинение 20—600%) и морозостойкостью (темп-ра хрупкости от —20 до —70 °C), ПМ и ПФ модифицируют алифатич. к-тами с длинной цепью, применяют гликоли, содержащие простые эфирные группы, напр. полиоксипропиленгликоли, или уменьшают степень ненасыщенности полиэфиров (т. е. содержание ненасыщенной к-ты). Иногда с этой же целью полиэферы синтезируют специальными методами, напр. двухстадийной поликонденсацией. Термич. обработка продуктов, полученная отверждением «на холоду», способствует увеличению глубины сополимеризации и, следовательно, повышению их прочности и модуля упругости при растяжении.

Большая часть отвержденных полиэфирных смол — хорошие электроизоляционные материалы. С повышением темп-ры, а также под воздействием влаги тангенс угла диэлектрич. потерь и диэлектрич. проницаемость отвержденных полиэфирных смол возрастают (рис. 4).

При получении прозрачных листовых материалов из полиэфирных стеклопластиков необходимо, чтобы оптич. свойства компонентов системы были близки между собой, а между компонентами осуществлялся тесный контакт. Т. к. отвержденные стиролсодержащие смолы обычного состава имеют более высокий показа-

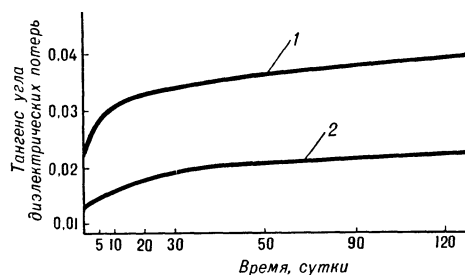


Рис. 4. Зависимость тангенса угла диэлектрич. потерь при частоте 7 $Гц$ стеклопластиков на основе полиэфирных смол отечественных марок ПН-3 и ПН-10 от продолжительности пребывания их в воде: 1 — полиэфирная смола ПН-3; 2 — полиэфирная смола ПН-10.

тель преломления, чем стекло (для малощелочного стекла $n_D^{20} = 1,548$), в составе связующих для прозрачных пластиков часть стирола ($n_D^{20} = 1,547$) заменяют метилметакрилатом ($n_D^{20} = 1,415$) или другим мономером с более низким показателем преломления, чем у стирола.

Полиэферы, содержащие остатки алифатических и алициклич. двухосновных к-т, более устойчивы к действию УФ-лучей, чем ПМ и ПФ, модифицированные

ароматич. к-тами. Частичная замена стирола, входящего в состав полиэфирных смол, метилметакрилатом приводит к уменьшению поглощения УФ-излучения. Для повышения светостойкости изделий на основе полиэфирных смол в них вводят светостабилизаторы (производные 2-оксифенона и бензотриазола, салол или др.) и отбеливающие агенты на основе бензотриазолов, бенздиазолов и нек-рых др. соединений.

Химич. свойства ПМ и ПФ определяются наличием в составе их макромолекул двойных связей, сложноэфирных и концевых групп — карбоксильных и гидроксильных. Так, полиэфир взаимодействуют, напр., с циклопентадиеном, гексахлорциклопентадиеном, антраценом, дитерпенами или др. с образованием аддуктов (реакция Дильса — Альдера). Эту реакцию применяют для модификации полиэфиров в процессе их синтеза. ПМ и ПФ присоединяют по двойным связям водород, галогены и меркаптаны, что используют для определения содержания двойных связей в полиэфирах. Реакции концевых групп с монофункциональными соединениями, напр. с к-тами и спиртами, служат для регулирования мол. массы полиэфиров, придания им повышенной совместимости с мономерами, а сополимерам — повышенной химич. стойкости. При взаимодействии концевых групп с полифункциональными соединениями, напр. с полиизоцианатами или диэпоксидами, может происходить сшивание макромолекул полиэфиров или образование блоксополимеров.

Сополимеры ПМ и ПФ со стиролом отличаются высокой водостойкостью и устойчивостью к действию минеральных и органич. к-т, бензина, масел и окислителей; стойкость к действию щелочей, как правило, невысока. Разработаны полиэфирные смолы на основе производных дифенилпропана; прочность их сополимеров со стиролом после отверждения существенно не изменяется при длительном пребывании в щелочных средах. Обычно термическая и термоокислительная деструкция отвержденных смол протекает с большой скоростью при темп-рах выше 200 °С. Поэтому материалы на основе полиэфирных смол можно использовать в условиях длительной эксплуатации при темп-рах до 100 °С и лишь в отдельных случаях — при 150—190 °С.

Применение

ПМ и ПФ выпускают в пром-сти в виде 50—70%-ных р-ров в различных мономерах или олигомерах (ненасыщенные полиэфирные смолы), т. е. в виде продуктов, пригодных к непосредственному использованию. Большую часть ПМ и ПФ используют в качестве связующих для армированных пластиков, гл. обр. стеклопластиков. Ненасыщенные полиэфирные смолы (без армирующих наполнителей) используют для заливки различных деталей радио- и электротехнич. оборудования (см. *Компаунды полимерные*), медицинских, биологических и музейных препаратов, изготовления кабельных муфт, листовых и стержневых заготовок для галантерейных изделий. Полиэфирные смолы находят широкое применение для приготовления *полиэфирных лаков и эмалей*, используемых для отделки мебели, корпусов радиоприемников и телевизоров и др. Кроме того, эти смолы применяют для пропитки древесины и пористых металлич. отливок с целью их герметизации, а также для пропитки катушек трансформаторов и обмоток электр. машин.

Полиэфирные смолы применяют как основу при изготовлении наливных полов промышленных зданий; замасок для футеровки и ремонта химич. оборудования; шпательных масс для гидро- и парозащиты бетона и для заделки крупных дефектов металлич. литья; клеев для склеивания стеклопластиков друг с другом, с асбодержателями и древесноволокнистыми плитами, сополимерами и др. материалами; клеев для склеивания оптич. деталей и т. д. (см. *Полиэфирные клеи*).

Нек-рые ПМ и ПФ с гибкими молекулами вводят в небольших количествах в полиэфирные и эпоксидные смолы, образующие при отверждении жесткие продукты, с целью повышения их деформируемости, ударной прочности и морозостойкости.

Впервые синтезированные в 1894 Форлендером ПМ и ПФ стали производиться в промышленном масштабе лишь в середине 40-х годов XX в. (США и Великобритания). С тех пор их производство во всем мире непрерывно расширяется. В 1972 мировое производство поли-

Нек-рые свойства полиэфирных смол отечественных и аналогичных им зарубежных марок, выпускаемых в промышленности

Полиэфирная смола (страна-изготовитель)	Плотность при 20°С, кг/м ³ (г/см ³)	Вязкость при 20°С, мм·сек/м ² , или сПз
Смолы общего назначения		
ПН-1 (СССР)	1 130—1 160 (1,13—1,16)	500—800
AR 403 (США)	1 140—1 180 (1,14—1,18)	2 000—3 000*
Селлобонд АХ 2621 (Великобритания)	1 150—1 160 (1,15—1,16)	800—1 200
Теплостойкие смолы		
ПН-3 (СССР)	1 120—1 160 (1,12—1,16)	500—1 000
Селлобонд АХ 2660 (Великобритания)	1 110—1 120 (1,11—1,12)	800—1 200
Самозатухающие смолы		
ПН-62 (СССР)	1 260—1 290 (1,26—1,29)	1 000—1 500
Родзетер 1511 L (Великобритания)	1 310 (1,31*)	1 000—1 400*

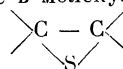
* При 25 °С.

эфирных смол превысило 1 млн. т. Многие страны выпускают широкий ассортимент полиэфирных смол, в том числе смолы общего назначения, теплостойкие, самозатухающие, химически стойкие, повышенной эластичности и др. (см. таблицу).

Лит.: Polyesters and their applications, N. Y.—L., 1956; Бени Г. В., Ненасыщенные полиэфирные. Строение и свойства, пер. с англ., М., 1968; Коршак В. В., Виноградова С. В., Гетероцепные полиэфирные, М., 1958; и х же, Равновесная поликонденсация, М., 1968; Ли И. З., Михайлова З. В., Седов Л. Н., в кн.: Справочник по пластмассам, т. 2, под ред. М. И. Гарбара [и др.], М., 1969, с. 7; и х же, Вестн. технической и экономической информации (НИИТЭХИМ), в. 11, 1961; Demmler K., в кн.: Glasfaserverstärkte Kunststoffe, В.—[u. a.], 1967; Kłosowska-Wolkowicz Z., Krolkowski W., Penczek P., Zywiec in laminaty poliestrowe, Warszawa, 1969; Седов Л. Н. [и др.], Синтез ненасыщенных полиэфиров, в сб. «Обзоры по отдельным производствам химической промышленности», НИИТЭХИМ, вып. 42, 1973, с. 107. Л. Н. Седов.

ПОЛИАЛКИЛЕНСУЛЬФИДЫ [poly(alkylene sulfides), Polyalkylensulfide, sulfures des polyalcylènes].

Алкиленсульфиды, т и р а н ы (А.) — соединения, содержащие в молекуле трехчленный цикл с одним атомом серы



Наибольшее распространение в качестве мономеров получили этиленсульфид и пропиленсульфид — бесцветные жидкости (табл. 1) с резким неприятным запа-

Таблица 1. Свойства этиленсульфида и пропиленсульфида

Свойства	Этиленсульфид	Пропиленсульфид
	CH ₂ —CH ₂	CH ₃ —CH—CH ₂
Темп-ра кипения, °С	55—56	75—76
Показатель преломления		
n_D^{20}	1,4914	1,4730
Теплота сгорания, кДж/моль (ккал/моль)	—2013,9 (—481,02)	—2653,4 (—633,75)
Теплота образования, кДж/моль (ккал/моль)	51,83(12,38)	11,47(2,74)
Дипольный момент, D	1,66	1,95

хом, хорошо растворимые в органич. растворителях и очень ограничено — в воде.

Электронная плотность на атоме S и энергия напряжения ($82,81 \text{ кдж/моль}$, или $19,78 \text{ ккал/моль}$) тиранового цикла — наименьшие в ряду насыщенных трехчленных гетероциклов.

Упругость паров (в мм рт. ст.; $1 \text{ мм рт. ст.} = 133,322 \text{ н/м}^2$) этиленсульфида в интервале $t = 18-88^\circ\text{C}$ подчиняется ур-нию:

$$\log p = 7,03725 - 1194,37/(t + 232,42)$$

Теплота парообразования при 25°C $30,31 \pm 0,209 \text{ кдж/моль}$ ($7,24 \pm 0,05 \text{ ккал/моль}$).

Пропиленсульфид может существовать в двух оптически активных формах; величина уд. оптич. вращения $[\alpha]_D^{20} 37,5^\circ$ (измерена в хлороформе).

Аналогично оксиранам все реакции тиранов протекают с раскрытием цикла. В радикальных реакциях А. не участвуют.

Реакции присоединения несимметричных А., напр. пропиленсульфида, сопровождающиеся раскрытием цикла, дают смесь двух возможных изомеров, причем для анионного (нуклеофильного) присоединения характерно «нормальное» раскрытие цикла (у первичного углеродного атома), а для катионного (электрофильного) — «аномальное» (у вторичного углеродного атома).

А. оказывают вредное воздействие на печень и почки. Летальная концентрация в воздухе $0,035\%$.

В лаборатории в полупромышленном масштабе А. получают гл. обр. взаимодействием соответствующего циклич. карбоната с тиоцианатом щелочного металла при $100-200^\circ\text{C}$ в атмосфере азота. Выход этиленсульфида $80-85\%$, пропиленсульфида $50-60\%$.

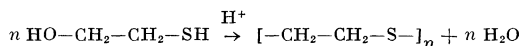
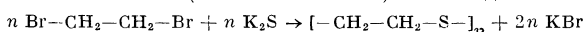
Др. важный метод синтеза А. — разложение циклич. монотиокарбонатов в присутствии малых количеств щелочи. Так, при разложении этиленмонотиокарбоната в присутствии $1\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$ при 200°C образуется этиленсульфид (выход 88%). А. могут быть получены также взаимодействием соответствующих оксидов и тиомочевин или неорганич. тиоцианатов при $0-20^\circ\text{C}$ в водных или спиртовых р-рах. Выход А. $40-75\%$.

Полиалкиленсульфиды (П.) — полимеры общей ф-лы $[-\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{S} -]_n$, где R = H или алкил.



Получение. П. получают поликонденсацией или полимеризацией соответствующих мономеров с раскрытием цикла.

Поликонденсацией получают П. относительно низкой мол. массы (не более $10\,000$) по след. схемам:



Катионная полимеризация А. с раскрытием цикла и образованием линейных П. протекает в присутствии, напр., минеральных к-т, BF_3 , PF_5 , TiCl_4 , AlCl_3 . Этиленсульфид полимеризуется очень легко (даже при комнатной тем-ре). П., полученные в присутствии кислотных катализаторов, быстро разрушаются под действием остатков катализатора (поэтому мол. масса этих П. не превышает $10\,000$). Меркаптаны ингибируют полимеризацию. Энергия активации катионной полимеризации пропиленсульфида $75,4 \pm 6,3 \text{ кдж/моль}$ ($18 \pm 1,5 \text{ ккал/моль}$); она в основном определяется энергией разрыва цикла в актах роста цепи под влиянием активного центра. Скорость полимеризации пропорциональна концентрациям мономера и катализатора в первой степени.

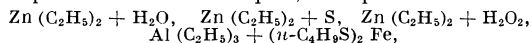
Полимеризация А. в хлористом этиле в присутствии эфирата BF_3 протекает по механизму «живущих»

цепей, причем на глубоких стадиях превращения происходит передача цепи с разрывом. Об этом свидетельствует бимодальный характер кривых молекулярно-массового распределения, существенное расширение его с увеличением степени превращения и образование блоксополимеров при полимеризации этиленсульфида в присутствии полипропиленсульфида.

Анионная полимеризация А. протекает с образованием «живущих» цепей. Кинетика и механизм детально изучены на примере полимеризации пропиленсульфида под действием Na-нафталинового комплекса в тетрагидрофуране, а также $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ в различных растворителях. В результате анионной полимеризации А. образуются П. молекулярной массы до нескольких сотен тысяч.

На анионных катализаторах типа $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ или $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ с оптически активными добавками, напр. (–)-ментол, (+)-борнеол или L-лейцин, осуществлена стереоселективная полимеризация рацемич. пропиленсульфида. В присутствии комплекса $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li} \cdot \text{LiOR}^*$ одновременно с полимеризацией происходит десульфирование пропиленсульфида, разложение полимерных цепей и образование полимеров с дисульфидными связями, обладающих высокой оптич. активностью (см. *Оптически активные полимеры*).

При полимеризации А. на модифицированных металлоорганич. катализаторах, напр.



получаются высокомолекулярные ($\sim 200\,000$) кристаллич. П. Активными катализаторами полимеризации А. служат также ацетилацетонаты переходных металлов, напр. Mn, Cu, Co, Cr, Ni и их комплексы с алкилами алюминия или тетраалкилалюмоксанами.

При сополимеризации пропиленсульфида с 1-аллил-оксид-2,3-эпитиопропаном в присутствии $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O}$ или сополимеризации пропиленсульфида с этиленсульфидом и ненасыщенным соединением (напр., аллилтиоглицидиловым эфиром, эписульфидом пентадиена-1,4 или гексадиена-1,5) получен новый тип эластомеров; процесс проводят в воде, катализаторы — карбонаты Zn и Cd.

Раскрытие тиранового цикла с образованием линейных П. может происходить в результате донорно-акцепторного взаимодействия между мономером и органич. акцепторами электронов (напр., малеиновым ангидридом, хинонами, полинитросоединениями, л-к-тами). Начальный акт иницирования полимеризации — образование комплекса с переносом заряда типа nl , степень переноса электрона в к-ром зависит от силы акцептора и полярности среды.

Свойства и переработка. Полиэтиленсульфид — кристаллич. полимер белого цвета; мол. масса до нескольких сотен тысяч; плотность $1,33-1,34 \text{ г/см}^3$ (20°C); темп-ра плавления абсолютно кристаллич. полимера $215-220^\circ\text{C}$, темп-ра стеклования от -40 до -50°C ; теплота плавления $14,07 \pm 2,1 \text{ кдж/моль}$ ($3,36 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$). Полиэтиленсульфид растворяется только при повышенных темп-рах ($140-175^\circ\text{C}$) в этилнитриокарбонате, дитиолане-1,3, дитиане-1,4, α -метилнафталине, нитробензоле, диметилсульфоксиде; химически стоек к действию к-т и щелочей; обладает хорошими механич. свойствами, особенно при повышенных темп-рах (см. табл. 2), вследствие чего представляет интерес для пром-сти; во Франции производится под названием политиозет. Полиэтиленсульфид можно перерабатывать экструзией при $215-250^\circ\text{C}$; лучшие стабилизаторы — полиамины с высокой температурой кипения или их производные.

Полипропиленсульфид, образующийся на анионных катализаторах, — аморфное каучукоподобное вещество, растворимое в ароматич. углеводородах и циклич.

Таблица 2. Зависимость механич. * свойств полиэтиленсульфида от температуры

Темп-ра, °С	Модуль упругости, Мн/м ² (кгс/см ²)	Прочность при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²)	Относительное удлинение, %
20	1800(18·10 ³)	70—78 (700—780)	10—14
60	1060(10,6·10 ³)	56—62 (560—620)	12
100	790(7,9·10 ³)	38—48 (380—480)	25—40

* Ползучесть под действием нагрузки 35,0 Мн/м²(350 кгс/см²) в течение 500 ч составляет 1%.

эфирах и не растворимое в эфире, ацетоне, спирте, воде; плотность 1,10—1,12 г/см³ (20 °С); темп-ра стеклования —48 °С. Зависимость характеристич. вязкости $[\eta]$ от среднemasсовой мол. массы (M_w) выражается ур-нием:

$$[\eta] = 0,33 \cdot 10^{-4} M_w^{0,86} \quad (\text{бензол, } 20 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Полимер обладает повышенной радиационной устойчивостью.

Полипропиленсульфид, образующийся на координационных металлоорганич. катализаторах, — частично или полностью кристаллич. продукт. Изотактич. фракция П. нерастворима в метилэтилкетоне при 100 °С; т. пл. 40—41 °С, плотность 1,152 г/см³ (20 °С).

Тройной сополимер на основе этиленсульфида (28%), пропиленсульфида (69%) и аллилийглицидилового эфира (3%) (мольная концентрация) — эластомер белого цвета с мол. массой до нескольких сотен тысяч; вулканизуется серой. Свойства вулканизата:

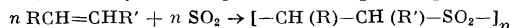
Прочность при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²)	15,7(160)
Относительное удлинение, %	360
Твердость (по Шору)	81
Темп-ра стеклования, °С	—40

Свойства вулканизата не изменяются после выдерживания его в течение 3 сут при 120 °С (в присутствии 2% N-фенил-β-нафтиламина как стабилизатора); вулканизат обладает повышенной масло-, бензо- и озоноустойчивостью.

Полиэтиленсульфид впервые получили К. Левиг и С. Вейдман в 1839, полипропиленсульфид — Дж. Крафте в 1863.

Лит.: Зандер М., Усп. хим., **37**, в. 3, 433 (1968); Davis F. O., Fettes E. M., в кн.: Polyethers, v. 13, pt 3, N. Y., 1962, p. 1—37; Lal J., в кн.: The Chemistry of cationic polymerization, ed. P. H. Plesch, Oxf.—[a. o.], 1963; Ерусалимский В. Л., Ионная полимеризация полярных мономеров, Л., 1970; Ситникова Т. А. [и др.], ДАН СССР, **181**, 401 (1968); European Polymer J., **7**, № 12, 1661 (1971); Соломатина И. П., Алиев А. Д., Кренцель Б. А., Высокомол. соед., **13**, № 4, 252 (1971); European Polymer J., **7**, 1721 (1971). Л. Л. Стоцкая.

ПОЛИАЛКИЛЕНСУЛЬФОНЫ (polyalkylene sulphones, Polyalkylenesulfone, polyalkylénesulfones) — линейные полимеры, содержащие в основной цепи макромолекулы группы SO₂. Лучше всего изучены строения $[-R-SO_2-]_n$, где R — алкиленовые или циклоалкиленовые остатки. Получают П. сополимеризацией ненасыщенных углеводородов с SO₂, напр.:

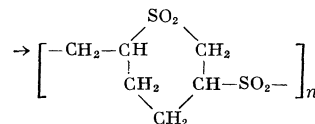
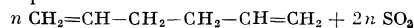


Сополимеризация часто характеризуется относительно низкими верхними предельными темп-рами. Ее вызывают, используя обычные приемы инициирования радикальных реакций.

Процесс м. б. проведен в массе, р-ре (напр., в толуоле, циклогексаноне) или водной эмульсии.

Большинство олефинов образует П. состава R : SO₂ = 1 : 1; м. б. получены также полимеры состава R : SO₂ = 2 : 1. П., содержащие в боковой группировке SO₂, получают сополимеризацией диаллила, диаллилформалиа, диаллилацеталиа или 1,5-диенов с SO₂. В результате образуются полимерные продукты,

содержащие в цепи циклоалкилсульфоновые группировки, напр.:



П. общей ф-лы $[-(CH_2)_m-SO_2-]_n$, где $m \geq 2$, получающиеся сополимеризацией SO₂ с этиленом при избытке последнего, и их симметрично замещенные производные способны кристаллизоваться. Однако большинство полиолефинсульфонов — аморфные вещества. Темп-ры стеклования их лежат в пределах 40—290 °С (они тем ниже, чем больше длина бокового заместителя), напр. для поли(бутен-1)- и поли(октен-1)сульфонов соответственно 83 и 44 °С. Наиболее высокой термостойкостью обладают П., содержащие циклич. группировки в основной цепи [циклогексенсульфон (200—205 °С, с разл.), норборненсульфон (240—290 °С, с разл.)]. Относительное удлинение П. 3—6%, прочность при растяжении 28—50 Мн/м² (280—490 кгс/см²).

Растворимость П. изменяется в широких пределах в зависимости от химич. структуры. Напр., полиизобутиленсульфон, поли(3-метилбутен-1)сульфон, поли(4,4-диметилпентен-1)сульфон не растворяются ни в одном из известных органич. растворителей; поли(гексен-1)сульфон, поли(октен-1)сульфон и поли(додецен-1)сульфон растворимы, напр., в CCl₄, бензоле, толуоле, CHCl₃, диоксане. П., содержащие карбоксильные и оксигруппы, растворяются в воде. П. относительно устойчивы к действию к-т, однако легко разрушаются водными р-рами щелочей; при нагревании начинают разлагаться в темп-рном интервале 190—275 °С, причем полиолефинсульфоны деполимеризуются.

П. легко деструктурируются при облучении γ- и рентгеновскими лучами; при этом сшивания полимеров не наблюдается. Практич. применения П. пока не нашли.

Лит.: Ivin K. J., Rose J. B., Adv. Macromol. Chem., **1**, 335 (1968); Goethals E. J., J. Macromol. Sci., **C2**, 73 (1968); Fettes E. M., Davis F. O., в кн.: High Polymers, eds R. A. V. Raff, K. Doak, v. 13, N. Y., 1962, p. 225. Р. Д. Качарова.

ПОЛИАЛКОКСИСТИРОЛЫ — см. Алкоксистиролов полимеры.

ПОЛИАЛЛИЛОВЫЙ СПИРТ — см. Аллиловых соединений полимеры.

ПОЛИАЛЛОМЕРЫ (polyallomers, Polyallomere, polyallomères) — кристаллич. блоксополимеры α-олефинов. По сравнению с соответствующими гомополимерами П. характеризуются лучшим комплексом физико-механич. свойств. Подробнее см. Олефинов полимеры.

ПОЛИАМИДНЫЕ ВОЛОКНА (polyamide fibres, Polyamidfasern, fibres de polyamide). В качестве волоконобразующих полиамидов при получении П. в используют поликапроамид (см. Капролактама полимеры), полигексаметиленадипинамид, полиэнантамид, полиундеканамид, полидодеканамид, полигексаметиленсебацинамид, полипирролидонамид (продукт полимеризации лактама масляной к-ты), а также полимеры, получаемые аннонйонной полимеризацией β-лактамов. В конце 60-х гг. XX в. началось производство волокон из полиамидов, получаемых поликонденсацией ароматич. мономеров — производных различных изомеров фенилендиамина с фталевыми к-тами (см. об этом Полиамиды). Выпуск таких волокон, обладающих высокой термостойкостью и в ряде случаев исключительно высокими механ. показателями, пока ограничивается трудностью их формования из р-ра (см. ниже). Наиболее широкое применение нашли волокна из полиамидов на основе алифатич. мономеров, к-рые имеют достаточно

высокую термостойкость и вместе с тем могут формироваться из расплава.

Получение. Технологич. процесс получения П. в. состоит из трех основных этапов: синтеза полимера, формирования волокна, текстильной обработки волокна.

Синтез полимера обычно осуществляется на том же предприятии, где производится волокно.

При получении поликапроамида по окончании полимеризации ϵ -капролактама в системе образуется нек-рое равновесное для данной темп-ры количество низкомолекулярных соединений (ок. 10%), в основном мономера и его низших олигомеров. Присутствие их в полимере затрудняет текстильную переработку волокна и отрицательно сказывается на потребительских свойствах готовых изделий. В связи с этим гранулят полимера перед сушкой подвергается демономеризации путем водной обработки при повышенных темп-рах. С этой же целью вакуумируют расплав полимера или обрабатывают его перегретым водяным паром или азотом, чтобы волокно содержало не более 3% низкомолекул. соединений.

Для получения волокна из поликапроамида созданы высокоавтоматизированные непрерывные технологич. процессы, в к-рых демономеризованный расплав полимера непрерывно транспортируется по обогреваемым расплавопроводам к *прядельной машине*. Удаляемые из демономеризатора пары низкомолекулярных соединений конденсируются, после чего м. б. возвращены в технологич. цикл. Такая схема процесса позволяет резко сократить число технологич. операций, получить более равномерное по физико-химич. свойствам волокно. Помимо непрерывного процесса получения П. в. непосредственно из расплава полимера, реализована схема, в к-рой осуществлены непрерывные операции водной экстракции низкомолекул. соединений из гранулята и последующей его сушки в токе инертного газа.

Ф о р м о в а н и е П. в. может быть осуществлено двумя принципиально различными способами: 1) из расплава — в тех случаях, когда темп-ра плавления полимера ниже темп-ры его термич. разложения, и 2) из р-ра — когда темп-ра плавления полимера выше его темп-ры разложения (для большинства ароматич. и нек-рых алициклич. полиамидов).

При формировании из расплава гранулят полиамида плавят в атмосфере инертного газа в устройствах экс-трузионного или змеевикового типа при 250—300 °С с последующим продавливанием расплава с помощью *прядельных насосиков* через отверстия *фильеры*. По выходу из фильеры струйки жидкого полимера попадают в специальные шахты, куда для их охлаждения подается воздух.

При охлаждении струек расплава в *прядельной шахте* происходят процессы начальной ориентации макромолекул в волокне и структурообразования полимера. Ориентация макромолекул вдоль оси волокна обуславливается напряжениями, возникающими вследствие разности скоростей вытекания расплава из отверстия фильеры и намотки нити на приемное устройство *прядельной машины*. Происходит т. наз. *фильерная вытяжка*, степень к-рой составляет 3000—6000%. По выходу из шахты на сформованную нить наносится заданное количество влаги и поверхностно-активных веществ для предотвращения электризации и распушения нити, а также для придания ей необходимой компактности. Пучки волокон поступают в приемное устройство, где наматываются на цилиндрич. бобину или укладываются в контейнер. Приемка волокон происходит со скоростью от 400 до 1800 м/мин в зависимости от вида П. в. и конструкции *прядельной машины*.

Волокно из поликапроамида после формирования в ряде случаев подвергается дополнительной отмычке от низкомолекулярных соединений, к-рые образуются в полимере при его плавлении после демономеризации.

При формировании П. в. из р-ра (мокрое или сухомокрое формирование) готовится прядильный р-р полиамида с концентрацией полимера от 5 до 20%. Полиамиды, используемые для формирования волокон из р-ра, плохо растворимы; поэтому в качестве растворителя используют конц. серную к-ту, диметилацетамид, диметилсульфоксид или смесь двух соединений, напр. диметилформамид с LiCl. Р-р из фильеры попадает в осадительную ванну, состоящую из того же растворителя, к-рый использовался для приготовления *прядельного р-ра*, но разбавленного водой. Процесс осуществляется обычно при комнатной темп-ре со скоростью 40—100 м/мин. После формирования волокно подвергается промывке, сушке и препарированию (нанесение определенного кол-ва влаги и поверхностно-активных в-в). Т. к. способ формирования из р-ра менее экономичен, чем из расплава, и связан с преодолением значительных технич. трудностей его применяют сравнительно редко.

Текстильная обработка П. в. состоит из операций ориентационного вытягивания, кручения и перемотки. При ориентационном вытягивании, кратность к-рого составляет 300—500%, в П. в. происходят глубокие процессы структурообразования, в результате чего волокно приобретает необходимые текстильные свойства — прочность при растяжении, эластичность, усталостную прочность. Технологич. процесс производства П. в. заканчивается перемоткой их на товарную лаковку, масса и форма к-рой определяются областью применения П. в. Известны технологич. процессы, в к-рых формирование волокна из расплава совмещается на машине с его текстильной обработкой.

К р а ш е н и е. Для крашения П. в. (пряжи, тканей, изделий) наибольшее практич. значение имеют дисперсные красители и их водорастворимые производные, кислотные красители и пигменты. С технико-экономич. точки зрения для нек-рых П. в. перспективным является крашение П. в. в массе. См. также *Крашение волокон, Крашение химических волокон в массе*.

Свойства. Физич. и химич. свойства П. в. зависят от химич. природы и мол. массы исходного полиамида, структурных особенностей самого волокна. Обычно для производства П. в. используют линейные полиамиды с мол. массой от 15 000 до 30 000. Повышение мол. массы полимера улучшает прочность при разрыве, усталостную прочность, модуль упругости и др. физико-механич. показатели волокон.

Полиамиды, сформованные в волокно, легко кристаллизуются, и многие свойства П. в. определяются состоянием кристаллич. решетки полимера. Нарушение кристаллич. решетки, напр. введением заместителей в цепь макромолекулы или сополимеризацией различных мономеров, приводит к снижению механич. и термич. свойств волокна. Чувствительность П. в. к изменению структурных параметров и химич. состава позволяет в широких пределах изменять свойства П. в.

П. в. характеризуются высокой прочностью при растяжении и усталостной прочностью, отличным сопротивлением к истиранию и ударным нагрузкам. К недостаткам П. в. можно отнести низкую гигроскопичность, что является причиной их повышенной электризуемости, сравнительно низкий модуль упругости (для волокон из алифатич. полиамидов) и низкую устойчивость к термо- и фотоокислительному воздействию. Для повышения устойчивости П. в. к окислительным воздействиям в полиамиды вводят различные *антиоксиданты* (ароматич. амины и фенолы, органич. и неорганич. соли металлов переменной валентности и др.). Помимо кислорода, деструктурирующее влияние на П. в. оказывают нек-рые др. окислители, напр. р-ры гипохлорита натрия, перекиси водорода. Свойства наиболее распространенных П. в. приведены в табл. 1.

Максимальная рабочая темп-ра для волокон из алифатич. полиамидов составляет 80—150 °С (темп-ра на-

Таблица 1. Свойства полиамидных волокон

Показатель	Поликапро-амид (капрон)	Полигексамети-ленадипинамид (анид)	Полиэнанто-амид (энант)	Полипелар-гонамид (найлон-9)	Полиунде-канамид (найлон-11)	Полипирро-лидонамид (найлон-4)	Поли-β-лактам (найлон-3)
Толщина, <i>текс</i>	1,7—187,0	1,7—187,0	5,0—29,0	5,0—6,7	5,0—6,7	—	—
Плотность, <i>г/см³</i>	1,13—1,15	1,15	1,1	1,06	1,0—1,03	—	1,6
Равновесная влажность, %, при относительной влажности воздуха							
65%	3,5—4,5	3,5—4,5	2,2—2,4	1,2	0,7—0,9	5,0	4,5—8,6
95%	7,0—8,5	5,8—6,1	2,6—2,8	1,3	1,1—1,2	—	—
Прочность, <i>гс/текс</i>	40—90	40—80	40—80	35—38	30—36	45—50	18—50
Прочность при растяжении в мокром состоянии, % от проч-ности сухого волокна	85—90	88—94	95—99	98—99	100	—	—
Прочность в узле, % от абсо-лютной прочности	83—93	80—85	—	—	—	—	—
Прочность в петле, % от абсо-лютной прочности	75—80	70—75	—	—	—	—	—
Устойчивость к многократным изгибам при напряжении 50 <i>Мн·м²</i> (5 <i>кгс/мм²</i>) на приборе ДП-5-1-24, циклы	25000—30000	12000—35000	27000—50000	4500	13000—18000	—	—
Устойчивость к истиранию при нагрузке 0,3н (30 <i>гс</i>), циклы	1500—2200	1000—4000	1000—4500	250—700	700—1000	—	—
Относительное удлинение, %							
в сухом состоянии, %	14—60	14—30	13—65	24—26	26—27	30—40	7—35
в мокром состоянии, %	17—65	14—34	—	26—27,5	33—34	—	—
Темп-ра плавления, °С	212—219	240—253	205—225	185—205	180—189	235—237	296—340

чала интенсивного термич. разложения 300—320 °С), для волокон из ароматич. полиамидов — 350—600 °С.

П. в. неустойчивы к действию конц. к-т, особенно минеральных, в к-рых легко растворяются. Растворителями для П. в. являются также фенолы, крезолы, ксилол, трихлорэтан, хлороформ, бензиловый спирт, нитробензол, диметилацетамид, диметилформамид (особенно в сочетании с LiCl), а также нек-рые фторпроизводные спиртов и карбоновых к-т. Щелочи при комнатной темп-ре не оказывают воздействия на П. в. При повышении темп-ры и концентрации щелочей их разрушающее действие на П. в. усиливается. Для NaOH концентрация, вызывающая максимальную разрушение, составляет 10—12%. Высококонцентрированные р-ры щелочей на холоду не оказывают существенного влияния на прочность П. в. Р-ры соды с концентрацией 10—30% при темп-рах до 70 °С и аммиачные р-ры любой концентрации при комнатной темп-ре не снижают прочность П. в. На П. в. не оказывают влияния такие органич. растворители, как алифатич. спирты, ацетон, CCl₄, трихлорэтилен, углеводороды и эфиры. Волокно энант (найлон-7) отличается повышенной эластичностью, что определяет его высокую устойчивость к действию многократных изгибов, а также более высокой устойчивостью к УФ-лучам.

Вследствие наличия длинной углеводородной цепочки в макромолекулах полиундеканамида и полидодеканамида волокна из этих полимеров обладают рядом специфич. свойств, в частности пониженной гигроскопичностью, более высокой химстойкостью, пониженной адгезией к резине. Эти волокна имеют принятый гриф. Основной областью их применения являются текстильная и трикотажная пром-сть. Часть этих волокон используют также для технич. целей. Волокно из полипирролидонамида (найлон-4) отличается повышенным средством к красителям и более высокой, чем остальные П. в., гигроскопичностью.

В общем виде свойства П. в. в ряду найлон-3 — найлон-12 изменяются след. образом: снижаются гидрофильность (приблизительно с 10 до 1%) и модуль упругости, повышаются химстойкость и эластичность. Введение в алифатич. цепь полиамидов ароматич. или алициклич. звеньев при условии изоморфного замещения приводит к повышению жесткости цепи, темп-ры плавления, модуля упругости, термостойкости волокон.

П. в. на основе поли-β-лактамов (типа найлон-3) вследствие наличия в макромолекуле большого числа

амидных связей характеризуются высокой гигроскопичностью, меньшим, чем остальные П. в., удлинением при разрыве, более высокой темп-рой плавления, теплостойкостью, стойкостью к термоокислительной и фотодеструкции. Эти волокна близки по свойствам натуральному шелку.

Волокна из полигексаметиленсебадинамида имеют темп-ру плавления 214 °С, в нормальных условиях сорбируют 2,6% влаги. Они обладают большей, чем волокна из полигексаметиленадипинамида, эластичностью, приближаясь по этому показателю к шерсти. Волокна из полностью ароматич. полиамидов (напр., из продукта поликонденсации производных *η*-аминобензойной к-ты или *η*-фенилендиамина с терефталевой к-той) благодаря высокой степени ориентации жестких симметричных цепей и регулярной сетке межмолекулярных водородных связей обладают исключительно высокой прочностью и высокими значениями модуля упругости (приближающимися к максимальным теоретически возможным значениям — табл. 2).

Таблица 2. Свойства волокон из ароматических полиамидов

Показатель	Поли- <i>m</i> -фе-ниленизофта-ламид (номекс)	Волокно «В»	Волокно PRD-49
Прочность, <i>гс/текс</i>	54	180	200
Модуль начальный, <i>Гн/м²</i> (<i>кгс/мм²</i>)	18,5 (1850)	60 (6000)	1360 (13600)
Относительное удлинение, %	15	5	2

Применение. Наибольшее распространение П. в. получили как сырье для производства товаров широкого потребления, а также шинного корда и резино-технич. изделий. В первом случае П. в. применяются в виде бесконечных нитей, число филаментов к-рых колеблется от 1 до 39, а толщина от 2,2 до 16 *текс*, и штапельного волокна с различной длиной резки в зависимости от назначения (для смеси с хлопком или шерстью). Часть П. в. текстильного назначения окрашивают в массу в широкую гамму цветов.

Широкое распространение получили текстурированные нити на основе П. в., высокая объемность к-рых достигается за счет термомеханич. обработок волокна (см. *Высокообъемные нити*), путем химич. модификации полимера (применение разнорасщепленных сополи-

меров), а также в результате получения *бикомпонентных волокон*. Обычные П. в. имеют гладкую поверхность и круглое поперечное сечение. Это обстоятельство в ряде случаев снижает потребительские свойства изделий из П. в. С целью ликвидации указанного недостатка часть П. в. текстильного ассортимента выпускают с поперечным сечением в виде треугольника, звездочки с различным числом лучей и т. д., что достигается путем применения фильера со специальным профилем отверстий. Выпускаются *моноволокна* толщиной от 0,05 до 2 мм.

Для производства шинного корда и резино-технич. изделий П. в. выпускают в виде бесконечных нитей с числом филаментов от 78 до 280 (см. также *Кордные нити и ткани*). П. в. используют также для производства фильтровальных материалов, рыболовных сетей, щетины, канатов и технич. тканей.

П. в. выпускают по многим странам под след. торговыми названиями: 1) волокно из полиакрамоида — капрон (СССР), найлон-6, капролан (США), лилион, гелион (Италия), перлон (ФРГ), дедерон (ГДР), стилон (ПНР), релон (СРР), грилон, боданил (Швейцария), акулон (Голландия), амилан (Япония) и др.; 2) волокно из полигексаметиленадипинамида — анид (СССР), найлон-6,6 (США), родиан-найлон (ФРГ), ВNS-найлон (Великобритания), ниплон (Япония) и др.; 3) волокно из полиэнантамида — энант (СССР), найлон-7 (США); 4) волокно из полиундеканамида — ундекан (СССР), найлон-11 (США), рильсан (Франция, Италия), релсин (Великобритания) и др.; 5) волокно из полидодеканамида — найлон-12 (США) и др.; 6) волокно из полипирролидонамида — найлон-4 (США); 7) волокна из ароматич. полиамидов — номекс, волокно «В», PRD-49 (США); 8) волокна из полиамидов, получаемых на основе алициклич. мономеров, — киана (США), квиана (Япония); 9) волокна из поли-β-лактамов — найлон-3 (США); 10) волокна из полигексаметиленсебацаннамида — найлон-6,10, зайтел-31 (США). Последние два типа волокон производят в незначительных масштабах.

П. в. — наиболее распространенный класс синтетич. волокон. Мировое производство П. в. в 1972 составило 2424,5 тыс. т (ок. 38% от общего объема производства синтетич. волокон).

Лит.: Фишман К. Е., Хрузин Н. А., Производство волокна капрон, 2 изд., М., 1967; Кларе Г., Фридрише Э., Гребфе Ф., Синтетические полиамидные волокна, пер. с нем., М., 1966; Производство шинного корда, М.—Л., 1964; Калиновский Е., Урбанчик Г. В., Химические волокна, М., 1966; Сигал М. Б., Производство полиамидных волокон, М., 1966; Монкрифф Р. У., Химические волокна, пер. с англ., М., 1961; Пакшвер А. Б., Физико-химич. основы технологии химич. волокон, М., 1972. См. также лит. при ст. *Полиамиды*.

В. М. Харитонов, А. А. Сперанский.

ПОЛИАМИДНЫЕ КЛЕИ (polyamide adhesives, Polyamidklebstoffe, colles de polyamide).

Клеи на основе олигоамидов. Олигоамиды (за рубежом их называют *версамидами*) представляют собой продукты взаимодействия эквимолярных количеств жирных дикарбоновых к-т, содержащих от 25 до 40 метиленовых звеньев, с диаминами (чаще всего с этилендиамином). Это твердые в-ва, растворимые в спиртах, ацетоне, бензоле и др. органич. растворителях.

Из олигоамидов готовят р-ры, в к-рые могут входить также канифоль или ее эфиры (для увеличения адгезии), парафин (для повышения устойчивости клевого соединения к действию влаги), дибутилфталат и др. пластификаторы. Кроме того, П. к. на основе олигоамидов выпускают в виде клеевых пленок, к-рые получают поливом на металлич. барабан р-ров или расплавов.

Жидкие клеи поставляются потребителю в алюминиевых или жестяных бидонах. Они могут длительное время храниться в сухом прохладном помещении при темп-ре не ниже -5°C и не выше 30°C . Их применяют для склеивания бумаги, целлофана, нек-рых видов полимерных пленок, для приклеивания этикеток к стеклянной таре и т. п. Клей наносят на склеиваемые поверхности кистями, валиками и др., подсушивают и совмещают склеиваемые поверхности при контактном давлении.

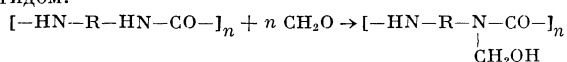
Клеевые пленки помещают между предварительно нагретыми до $90-190^{\circ}\text{C}$ склеиваемыми поверхностями изделий из металлов, керамики и др. и выдерживают под давлением $0,1-0,3 \text{ Мн/м}^2$ ($1-3 \text{ кгс/см}^2$) до затвердевания олигоамида.

Композиции на основе олигоамидов используют чаще всего в качестве неконструкционных клеев, т. к. клеевые соединения, полученные при их использовании, обладают невысокими прочностными характеристиками и термостойкостью.

Клеи на основе гомополиамидов и сополиамидов. Гомополиамиды (полиамид-6; полиамид-6,6; полиамид-6,10; полиамид-11 и др.) используют обычно в виде пленок и порошков для склеивания металлов, керамики, древесины и др. Технология склеивания клевыми пленками такая же, как и П. к. предыдущей группы. Порошки полиамидов наносят на склеиваемые поверхности распылением струей горячего газа из специальных форсунок. Адгезия гомополиамидов к стали составляет $35-50 \text{ Мн/м}^2$ ($350-500 \text{ кгс/см}^2$), к цветным металлам несколько меньше, а к большинству др. материалов — плохая.

Иногда готовят клеи-растворы из гомополиамидов и спирторастворимых сополиамидов (напр., сополимера соли АГ и ε-капролактама в соотношении 60:40 по массе). Растворителями в этом случае служат смеси спирта с водой, резорцином и др. Клеи этого типа применяют для соединения между собой изделий из полиамидов. Прочность при неравномерном отрыве склеенной полиамидной пленки составляет $0,5 \text{ Мн/м}$ (5 кгс/см).

Клеи на основе метилолполиамидов. Метилолполиамиды получают при обработке полиамидов формальдегидом:



Эти полимеры хорошо растворимы в спиртах, глицеролах или водно-спиртовых смесях. Метилолполиамиды отверждаются при высоких темп-рах или в присутствии органич. к-т (щавелевой, малеиновой и др.).

Клеевые композиции состоят обычно из полимера, смеси из 80% этанола и 20% воды и катализатора отверждения ($1-10\%$ по массе щавелевой, малеиновой и др. к-т). Кроме того, в состав клеевой композиции могут входить феноло-формальдегидные, эпоксидные, кумароно-инденовые и др. смолы, канифоль, парафин, шеллак и др. компоненты.

Клеи этой группы выпускают в виде прозрачных р-ров или пленки. Поставляют р-ры потребителю в герметически закрытых бутылках, где они могут храниться в течение 6 мес при $10-30^{\circ}\text{C}$. Отвердители хранят в отдельной таре и вводят в клей непосредственно перед употреблением.

Клеевые пленки имеют неограниченный срок хранения в сухом неоталиваемом помещении. Не допускается попадание на них воды, масел и органич. растворятелей.

Технология склеивания с помощью П. к. на основе метилолполиамидов не отличается от общепринятой. Клеевые соединения на основе этих клеев работоспособны длительное время в температурном интервале от -60 до 60°C , устойчивы к действию углеводов, жиров

масел, топлив, спиртов и конц. щелочей. Они обладают высокой прочностью при различных нагрузках, в том числе отдирающих и ударных. В таблице приведены прочностные характеристики отечественного клея МПФ-1.

Прочность склеивания дюралюмина клеем МПФ-1*			
Показатели	Температура испытаний		
	-60 °С	20 °С	60 °С
Прочность при сдвиге, Mn/m^2 ($кгс/см^2$)			
исходный образец	13,1(131)	17,5(175)	9,4(94)
после 5 сут выдержки в воде (20°С)	—	12,4(124)	5,2(52)
после 5 сут выдержки в трансформаторном масле (20 °С)	—	16,8(168)	7,7(77)
Прочность при равномерном отрыве, Mn/m^2 ($кгс/см^2$)	48,2(482)	31,8(318)	13,7(137)
Прочность при неравномерном отрыве, $кн/м$, или $кгс/см$	36	65	42

* Клей состоит из спиртового р-ра метилполлиамида и феноло-формальдегидной смолы.

Клей этой группы благодаря хорошим физико-механич. и технологич. свойствам широко применяют для склеивания цветных и черных металлов, силикатного и органич. стекла, кожи, ткани, керамики, бетона, древесины, резины и нек-рых пластмасс.

Лит.: Кардашов Д. А., Синтетические клеи, 2 изд., М., 1968; Родивилова Л. А., в кн.: Новые синтетические лаки и клеи, М., 1964; Handbook of adhesives, ed. by T. Skeist, N. Y.—L., 1967; Adhesion and adhesives, ed. by R. Houwink, G. Salomon, Amst.—[a. o.], 1965.

А. Б. Давыдов.

ПОЛИАМИДНЫЕ ПЛАСТМАССЫ (polyamide plastics, Polyamidplaste, plastiqtiques polyamides). В качестве пластмасс можно применять полиамиды, не содержащие никаких добавок; о таких материалах см. *Полиамиды*. В данной статье рассмотрены П. п., содержащие наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, антипирены. Введение указанных добавок облегчает переработку полиамидов, придает им требуемые эксплуатационные свойства и тем самым расширяет области их применения.

Состав и свойства. Волокнистые наполнители (напр., стекловолокно, асбест, синтетич. и углеродные волокна) в значительно большей степени упрочняют материал, чем дисперсные, вследствие образования собственных структур, выполняющих роль несущего каркаса. Наиболее практич. применение имеет стекловолокно. Оптимальное количество его в полиамиде составляет 30—33% (по мас-

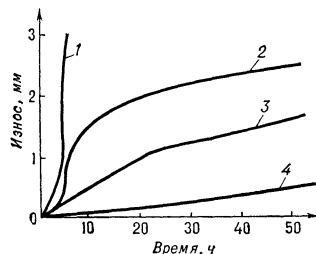


Рис. 1. Зависимость износа полиамида-6,10 от времени истирания: 1 — без наполнителя; 2 — 20% графита; 3 — 10% графита; 4 — 30% стекловолокна.

се). Механич. прочность, теплостойкость полиамидов при введении стекловолокна возрастает в 2—3 раза, в то время как при введении дисперсных наполнителей — лишь в 1,5 раза (табл. 1). Значительно уменьшается ползучесть и повышается износостойкость (рис. 1). Благодаря близким показателям преломления полиамида и стекла, а также равномерному распределению наполнителя стекловолокно в П. п. не видно невооруженным глазом. Изделия из стеклонаполненного полиамида имеют ровную гладкую поверхность.

Для получения высокопрочных П. п. в качестве наполнителя применяют стеклоткань в количестве 50—70% (по массе). Ниже приведены свойства армированного стеклотканью поллиамида-6 (капролона):

Плотность, $г/см^3$	1,61
Прочность, Mn/m^2 ($кгс/см^2$)	
при сжатии	280—300 (2800—3000)
при растяжении	400—430 (4000—4300)
при изгибе	450—500 (4500—5000)
Ударная вязкость, $кдж/м^2$, или $кгс-см/см^2$	250—300
Твердость по Бринеллю, Mn/m^2 ($кгс/мм^2$)	300—350 (30—35)
Теплостойкость по Мартенсу, °С	210—220
Водопоглощение за 24 ч, %	0,6

В качестве дисперсных наполнителей применяют графит, дисульфид молибдена, тальк, кварц, нитрид бора и др. в количестве 1,5—60% (по массе). Графит и дисульфид молибдена улучшают антифрикционные свойства — снижают коэфф. трения и повышают

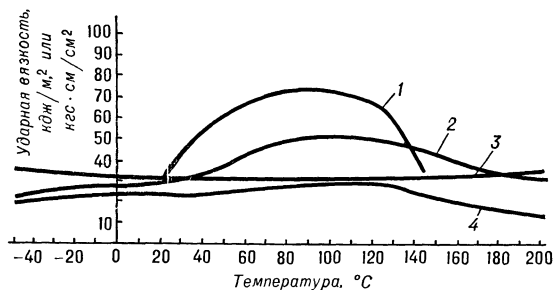


Рис. 2. Зависимость ударной вязкости наполненного полиамида-6,10 от темп-ры: 1 — 20% талька; 2 — 20% стекловолокна; 3 — 30% стекловолокна; 4 — 40% талька.

износостойкость полиамида (см. *Графитопласты*); тальк и кварц улучшают электроизоляционные свойства, уменьшают деформацию под нагрузкой (см. табл. 1). Применение дешевых и доступных наполнителей снижает стоимость П. п. Введение как волокнистых, так и дисперсных наполнителей повышает стабильность свойств П. п. в условиях повышенных темп-р (рис. 2), а также их водостойкость. Наполненные П. п., особенно содержащие стекловолокно или графит, обладают повышенной атмосферостойкостью (табл. 2).

Пластификаторы вводят в полиамиды в количестве до 20% (по массе). В качестве пластификаторов применяют сульфонамиды, хотя испытаны также третичные амины, эфиры разветвленных жирных к-т, фосфорной к-ты и многоатомных фенолов, а также нек-рые высокомолекулярные соединения, напр. сополимеры винилового мономера с диеновым каучуком. При введении пластификаторов значительно снижается модуль упругости при растяжении, возрастает относительное удлинение, сопротивление удару (см. табл. 1). Варьируя количество пластификатора, получают материалы, сочетающие гибкость с высоким сопротивлением разрыву и удару при пониженных темп-рах.

В качестве антиоксидантов для полиамидов применяют ароматич. диамины и синергич. смеси соединений меди с иодистым калием в количестве 0,5% (по массе). Окрашивание полиамиды фталоцианиновыми красителями, двуокисью титана, окисью хрома, сульфатом кадмия и др. Чаще всего красители (до 0,5% по массе) вводят в уже готовый полимер, к-рый затем пропускают через экструдер и гранулируют. В полиамиды вводят также др. ингридиенты (0,5—1,5% по массе): антипирены (соединения фосфора, трехокись сурьмы и др.), антистатики (металлич.

Таблица 1. Свойства пластмасс на основе алифатических полиамидов

Полиамидная пластмасса		Плотность, г/см ³	Ударная вязкость, кДж/м ² , или кгс·см/см ²	Прочность при изгибе, Мн/м ² (кгс/см ²)	Прочность при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²)	Теплостой- кость при изгибе (на- грузка 1,85 Мн/м ² , или 18,5 кгс/см ²), °С
Полиамид	Добавка (количество, % по массе)					
Полигексаметиленсебацинамид (полиамид-6,10)	Тальк (10—40)	1,15—1,38	80—10	80—120 (800—1200)	50—60 (500—600)	50—80
То же	Стекловолокно (30)	1,35	20—50	160—200 (1600—2000)	100—120 (1000—1200)	190—200
Поли-ε-капроамид (полиамид-6)	Графит (10)	1,11	50—80	90—100 (900—1000)	50—60 (500—600)	50
То же	Дисульфид молибдена (1,5)	1,11	60—100	85—90 (850—900)	50—60 (500—600)	50
»	Стекловолокно (30)	1,36	30—60	180—250 (1800—2500)	130—200 (1300—2000)	190—200
Полидодеканамид (полиамид-12)	Пластификатор (15)	1,08	55—65	—	46 (460)	40—45

порошки, производные четвертичных аммониевых оснований и др.). Для облегчения переработки используют парафин, воски, некоторые олигомеры, к-рые снижают трение материала о стенки перерабатывающего оборудования и обеспечивают получение изделий с ровной гладкой поверхностью.

Переработка. Наиболее распространенный метод формования изделий из П. п. — литье под давлением. Этим методом перерабатывают гранулированные П. п., имеющие индекс расплава 4—12 (мол. масса полиамида 20—30 тыс.). Для ненаполненных или содержащих до 10% наполнителя П. п. давление при литье 80—100 Мн/м² (800—1000 кгс/см²). С увеличением содержания наполнителя (20—40%) давление повышают до 100—140 Мн/м² (1000—1400 кгс/см²). Литье производят в нагретую до 80—120 °С форму. П. п. хорошо перерабатываются в тонкостенные изделия толщиной до 0,3 мм сложной конфигурации. Благодаря близким коэфф. линейного расширения металлов и высоконаполненных П. п. из них можно изготавливать детали, содержащие большое кол-во металлич. арматуры; последнюю помещают в литьевую форму перед отливкой.

Гранулированные П. п., имеющие высокую мол. массу (30—60 тыс.) и индекс расплава 1—4, перерабатывают экструзией, в том числе экструзией с раздувом. Из П. п., синтезируемых анионной полимеризацией, получают крупногабаритные изделия или блоки непосредственно на стадии синтеза из мономера. Детали сложного профиля можно изготавливать механич. обработкой блоков; из этих П. п. получают также трубы и др. полые изделия центробежным или ротационным формованием и др. методами.

Таблица 2. Изменение физико-механических свойств полиамида-6,10 без наполнителя (а) и содержащего 30% стекловолокна (б) после атмосферного старения в различных климатических зонах в течение 12 мес

Свойства	До испытания		Средние широты		Влажные субтропики (Батуми)	Сухие субтропики (Фергана)
	а	б	а	б		
	а	б	а	б	б	б
Прочность при растяжении, Мн/м ²	58,5	99,0	21,5	77,5	74,5	86,0
кгс/см ²	585	990	215	775	745	860
Прочность при изгибе, Мн/м ²	79,0	150,5	58,0	136,0	110,0	148,5
кгс/см ²	790	1505	580	1360	1100	1485
Ударная вязкость, кДж/м ² , или кгс·см/см ²	97,0	32,0	4,15	20,0	14,9	20,7

Применение. П. п., наполненные дисперсными наполнителями (до 10% по массе), применяют для изготовления деталей, работающих в узлах трения с затрудненной смазкой или без смазки при темп-рах от —60 до —100 °С (шестерни, вкладыши, сепараторы подшипников, лопасти винтов). Из П. п. наполненных дисперсными наполнителями в количестве 20—40%, изготавливают детали с повышенной жесткостью и устойчивостью к деформациям под действием нагрузок в диапазоне темп-р от —60 до —120 °С (упоры реза, каркасы катушек, корпуса приборов и т. д.). Стеклонаполненные П. п. применяют вместо цветных металлов и реактопластов [типа АГ-4, ДСВ (стеклонаполненный материал на основе анилино-феноло-формальдегидной смолы) и др.] для изготовления конструкционных деталей, таких, как платы, подшипники, втулки, корпуса, каркасы, эксплуатируемых при темп-рах от —60 до 150 °С.

Из блоков полиамидов, получаемых анионной полимеризацией, изготавливают вкладыши, втулки подшипников скольжения (для узлов с обедненной смазкой), шестерни для станков металлообрабатывающей и автомобильной пром-сти. Из пластифицированных П. п. изготавливают эластичные конструкционные детали, работающие при пониженных темп-рах. П. п. на основе ароматич. полиамидов (напр., фенилона) применяют в электротехнике, машиностроении, приборостроении и др. отраслях пром-сти для изготовления микровыключателей, плат, пластин, элементов электрооборудования, подшипников и др. деталей, работающих при темп-рах до 250 °С.

Лит.: Справочник по пластическим массам, под ред. М. И. Гарбаря [и др.], т. 1, 1967; Л и п а т о в Ю. С., Физико-химия наполненных полимеров, Киев, 1967; Plastic Today, 22, 9—11, 1964; Пласт. массы, № 1, 10 (1971); там же, № 4, 20 (1964).

Л. А. Носова.

ПОЛИАМИДНЫЕ ПЛЕНКИ (polyamide films, Polyamidfilme, films de polyamide). П. п. изготовляют гл. обр. из алифатич. полиамидов, сополимеров ε-капролактама с солями АГ и СГ и из метиллополиамидов (о метиллополиамидах см. Полиамидные клеи), реже из ароматич. полиамидов. Для производства П. п. пригодны полимеры с мол. массой не менее 10 000. Иногда в них вводят стабилизаторы (соли галогеноводородных к-т) и пластификаторы (до 1% многоатомных спиртов, фенолов и др.).

Производство. Алифатич. гомополиамиды не растворяются в обычных органич. растворителях, применяемых для производства пленок методом полива. Поэтому П. п. из этих полимеров изготавливают экструзией.

Из-за малой вязкости расплава полимера П. п. вблизи головки экструдера обладают малой прочностью и могут деформироваться. Для предотвращения этого по выходе из головки П. п. быстро охлаждают на

~60 °С ниже температуры плавления (это препятствует также образованию в полимере мелкокристаллической структуры, из-за чего пленка теряет прозрачность).

Экструзию П. п. осуществляют по обычной технологич. схеме (см. *Экструзия*) или с помощью шестеренчатого насоса, подающего низковязкий расплав полиамида в щелевую фильеру, расположенную в нижней части полимеризатора, в к-ром синтезировался полиамид. По выходе из головки экструдера или из фильеры П. п. попадает на охлаждаемый металлич. барабан или в водяную ванну. Для предотвращения окисления горячего полиамида кислородом воздуха охлаждающую ванну располагают как можно ближе к фильере, а барабан помещают в кожух, в к-рый подают азот.

Полученную пленку снова нагревают до темп-ры размягчения и подвергают одноосной или двухосной ориентации на специальном оборудовании. В результате прочность П. п. при растяжении значительно повышается. Для предотвращения усадки ориентированную П. п. подвергают термофиксации в течение нескольких мин при 170—180 °С, после чего этот показатель снижается до 0,5—3%.

Установки, применяемые для получения П. п. методом экструзии рукава с раздувом, характеризуются след. параметрами: 1) отношение длины шнека к диаметру — не менее 1:12—1:14; 2) степень сжатия полиамида в пластикаторе — 1:4. Для изготовления пищевых и медицинских П. п. гранулы полиамидов перед экструзией отмывают от остатков мономеров горячей водой.

Методом *п о л и в а* получают пленки из ароматич. полиамидов, сополимеров ϵ -капролактама с солями АГ и СГ и из метилполлиамидов. Ароматич. полиамиды

Свойства полиамидных пленок*

Показатели	Полиамид-6	Полиамид-6,6	Полиамид-11	Полиамид-12
Плотность, г/см ³	1,13	1,14	1,04	1,01
Прочность при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²)	63—140 (630—1400)	63—98 (630—980)	60—80 (600—800)	50—60 (500—600)
Относительное удлинение, %	250—550	200—450	250—400	250—300
Термостойкость, °С	93—213	250	180	79,5—106
Морозостойкость, °С	до -73	-73	-45	-73
Водопоглощение за 24 ч, %	9,5	8,9	0,8—1,2	0,25
Показатель паропроницаемости**, г/м ² (г/дм ²)	83—310 (0,83—3,1)	46—92 (0,46—0,92)	—	1,0—1,7 (0,01—0,017)

* Физико-механич. характеристики П. п. зависят от степени их ориентации и направления приложенных усилий. ** Условия испытания: время — 24 ч, толщина пленки — 25 мкм.

растворяют в диметилацетамиде или диметилсульфоксиде, отливают на бесконечную ленту поливочной машины или на металлич. барабан и высушивают при 200 °С. Во избежание прилипания П. п. к барабану или к бесконечной ленте и для получения пленок с высоким качеством поверхности их покрывают слоем триацетата целлюлозы.

В качестве растворителей для алифатич. сополиамидов обычно используют спирты, их смеси с водой или метилхлорид. Готовую пленку высушивают для удаления растворителя. Удаление и регенерация растворителя значительно удорожают процесс, к-рый находит все меньшее применение.

Свойства и методы переработки. П. п. имеют высокие физико-механич. показатели (таблица). Они гибки и прозрачны, обладают износостойкостью и хорошей сопротивляемостью излому. П. п. устойчивы к действию щелочей, органических растворителей и ма-

сел, однако неустойчивы к действию к-т. Газопроницаемость П. п. меньше, чем у полиэтиленотерефталатных и нек-рых др. пленок, однако она становится значительной при высокой влажности окружающей среды. Паропроницаемость П. п. существенно зависит от температуры, например при 205 °С она в 25 раз выше, чем при нормальной температуре. П. п. на основе модифицированных полиамидов обладают исключительной водостойкостью.

Распространенный способ улучшения физико-механич. показателей П. п., особенно прочности при раздире, — армирование тканями из синтетич. волокон, гл. обр. из полиамидов. Др. способ модификации — изготовление многослойных пленок. Напр., трехслойная пленка, внешние слои к-рой состоят из пластифицированного сополимера ϵ -капролактама с солью АГ, а внутренний из полиамида-6, обладает высокой эластичностью и атмосферостойкостью. Двухслойные пленки полиамид — полиэтилен и трехслойные пленки поливинилиденхлорид — полиамид — полиэтилен или полиэтиленотерефталат — полиамид — полиэтилен морозостойки и выдерживают продолжительное кипячение в воде.

Кроме того, используют П. п., дублированную алюминиевой фольгой. Этот материал прочен, термостоек и гигиеничен.

П. п. сваривают термич. методом, ультразвуком и токами высокой частоты. Их можно также склеивать р-рами полиамидов в феноле или муравьиной к-те, однако из-за токсичности растворителей этот метод соединения П. п. не находит широкого распространения. На П. п. можно наносить печать, они хорошо подвергаются металлизации.

Применение. Пленки из полиамида-6,10 применяют для упаковки и хранения растительного, сливочного и топленого масла, а также др. жиров. Пленки на основе полиамида-11 и полиамида-12 используют в качестве оболочек для колбас и сосисок, для упаковки замороженного мяса, рыбы и др. продуктов. Из П. п. (в том числе дублированных полиэтиленом и трехслойных) готовят мешки для замораживания продуктов, к-рые можно не удалять при варке или запекании продуктов. Высокая термостойкость и вместе с тем способность при повышенных темп-рах пропускать водяные пары дает возможность применять их для стерилизации медицинского инструмента при 100—130 °С в течение 30—60 мин. Кроме того, инструменты в такой упаковке можно подвергать химич. стерилизации при помощи окиси этилена. Полиамидные мешки совершенно непроницаемы для бактерий, поэтому стерильный инструмент хранится в них длительное время.

Пленки на основе полиамида-6 применяют в технике в качестве изоляции для изделий, работающих в среде растворителей, для изготовления эластичных емкостей, в качестве обмоточного материала для трубопроводов, как чехлы и тенты для покрытия складских помещений. П. п. лучше всего подходят в качестве разделительного слоя при прессовании слоистых пластиком на основе полиэфирных смол. Многослойными и армированными П. п. покрывают парники и теплицы. П. п. на основе метилполлиамидов применяют в производстве искусственной кожи и обуви. Пленки на основе ароматич. полиамидов используют в качестве электроизоляционных материалов.

Лит.: Такахаши Г., Пленки из полимеров, пер. с японск., Л., 1971; Справочник по пластическим массам, под ред. М. И. Гарбара [и др.], т. 1—2, М., 1967—69; Modern plastics encyclopedia, oct. 1968. А. А. Пешехонов.

диамин и дикарбоновой к-ты. В зависимости от химич. строения П. могут быть линейными, разветвленными или шпигами.

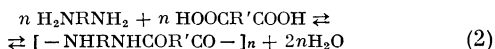
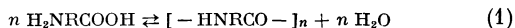
Названия П. складываются из приставки «поли», двух корней, первый из к-рых обозначает диаминный компонент, а второй — кислотный, и окончания «амид». Напр., П., полученный из гексаметилендиамина и адипиновой к-ты, наз. полигексаметиленадипинамидом, из м-фенилендиамина и терефталевой к-ты — поли-м-фенилентерефталамидом. В названии П., полученных из ω-аминокислот или их лактамов, после приставки «поли» следует корень, обозначающий аминокислоту. Напр., П., полученный из ε-аминокапроновой к-ты (или ε-капролактама), наз. поли-ε-капроамидом.

Для обозначения химич. состава алифатич. П. широко применяют след. обозначение: рядом со словом «полиамид» (или «найлон», как часто принято в зарубежной литературе) ставят одну или несколько цифр, обозначающих число атомов углерода в исходных продуктах. Так, П., полученный из ε-аминокапроновой к-ты (или ε-капролактама), наз. полиамидом-6 (или найлоном-6), из гексаметилендиамина и адипиновой к-ты — полиамидом-6,6 (или найлоном-6,6). Сополимеры обозначают комбинацией соответствующих чисел; в скобках указывается соотношение реагентов в мас. ч. Напр., полиамид-6,6/6 (60 : 40) получается из компонентов полиамида-6,6 (60 мас. ч.) и капролактама (40 мас. ч.).

Получение

Как уже отмечалось, П. могут быть получены поликонденсацией или полимеризацией. Поликонденсация, приводящая к образованию П., наз. полиамидированием.

Поликонденсацией получают П. из ω-аминокарбоновых к-т или их эфиров (1), а также из дикарбоновых к-т (или их эфиров) и диаминов (2) по схеме:



где R — алифатич. или ароматич. радикал.

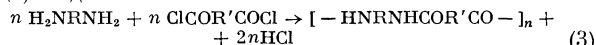
Поликонденсацию можно проводить в расплаве исходных соединений или в р-ре высококипящего растворителя, инертного по отношению к мономерам и образующемуся полимеру, а в нек-рых случаях и в твердой фазе (см. Поликонденсация в расплаве, Поликонденсация в растворе, Твердофазная поликонденсация). Если исходные соединения и образующийся полимер устойчивы в расплавленном состоянии, предпочтителен метод поликонденсации в расплаве как более удобный и экономичный, т. к. в этом случае не требуется выделения полимера из р-ра и регенерации растворителя. Способ получения П. в расплаве наиболее изучен и его широко используют в пром-сти для синтеза алифатич. П. Однако этот способ практически не применяют для синтеза ароматич. П., т. к. последние в большинстве случаев разлагаются при темп-рах ниже темп-р их плавления, что приводит к частичной деструкции и сшиванию образующихся полимеров.

Реакции (1) и (2) обратимы; поэтому синтез достаточно высокомолекулярного П. возможен лишь при удалении из сферы реакции выделяющейся воды или др. низкомолекулярных веществ. Для удаления низкомолекулярных продуктов реакционную массу нагревают в атмосфере инертного газа при постепенном повышении темп-ры до определенного предела. При слишком высокой темп-ре (особенно выше 300 °C) могут протекать нежелательные побочные процессы: деструкция и структурирование. Часто с целью получения П. высокой мол. массы нагревание на последних стадиях реакции проводят в вакууме. Обычно мол. массы образующихся алифатич. П. составляют 10 000—30 000.

Мол. масса П. в значительной степени зависит от соотношения исходных реагентов. Избыток одного из реагентов, а также присутствие в реакционной смеси монофункциональных реагентов (напр., аминов или монокарбоновых к-т) приводят к резкому уменьшению мол. массы П. Для достижения при поликонденсации эквимолярного соотношения между диамином и дикарбоновой к-той применяют их соли, напр. так наз. соли АГ и СГ используют при получении соответственно полигексаметиленадипинамида и полигексаметиленсебацинамида. При производстве П. монофункциональные соединения часто служат регуляторами мол. массы: количество добавляемого монофункционального соединения определяет мол. массу получаемого П. (см. Поликонденсация). На практике для регулирования мол. массы часто применяют уксусную к-ту или берут в избытке один из компонентов.

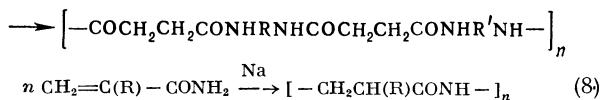
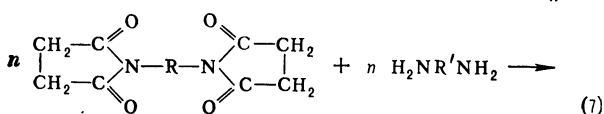
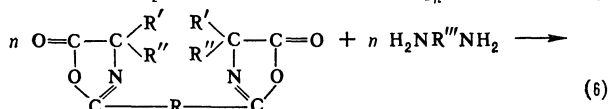
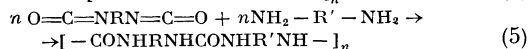
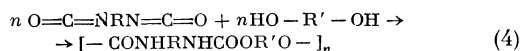
Обычно при поликонденсации бифункциональных мономеров (диамин и дикарбоновой к-ты) образуются линейные макромолекулы. Если в реакции участвуют мономеры, имеющие больше двух функциональных групп в молекуле, образуются П. разветвленного или трехмерного строения. К разветвлениям и сшиванию могут вести также побочные реакции, инициируемые, напр., кислородом воздуха. При получении П. из диамин и дикарбоновых к-т используют такие соединения, к-рые при темп-ре поликонденсации не склонны циклизироваться. По этой причине нельзя применять, напр., янтарную и глутаровую к-ты, этилендиамин и триметилендиамин.

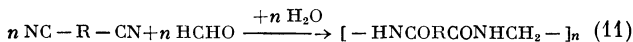
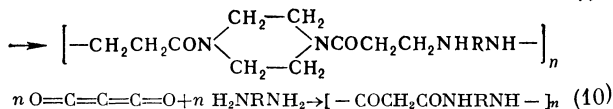
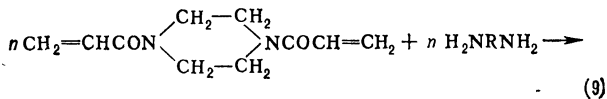
П. можно получать также поликонденсацией дигалогенангидрида дикарбоновой к-ты (обычно дихлорангидрида) с диамином:



Эта реакция необратима; ее можно осуществлять методом межфазной поликонденсации либо поликонденсацией в р-ре при относительно низких темп-рах (от -5 до 20 °C). Во втором случае процесс проводят обычно в присутствии органич. оснований (пиридина, триэтиламина, метилморфолина или др.), к-рое является акцептором выделяющегося при поликонденсации хлористого водорода. Роль акцептора может выполнять амидный растворитель, напр. диметилацетамид, N-метил-α-пирролидон, N,N,N',N'-тетраметилмочевина. Ароматич. П. получают гл. обр. методом низкотемпературной поликонденсации. При этом образуются П. более высокой мол. массы, чем при межфазной поликонденсации.

П. можно получать также полиприсоединением по след. схемам:

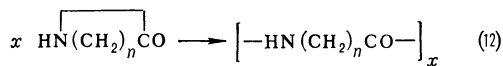




По реакциям (4) и (5) образуются своеобразные представители класса П.—полиуретаны и полимечвиши, по реакциям (6) и (7) — смешанные П. со строго регулярным чередованием в элементарном звене макромолекулы остатков нескольких диаминов и дикарбоновой к-ты.

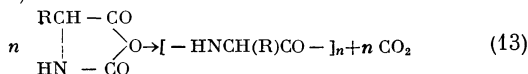
К полимеризационным методам получения П. относятся:

1. Гидролитическая и каталитическая (анионная, катионная) полимеризация лактамов ω-аминокислот (см. *Капролактама полимеры, Лактамов полимеризация*):

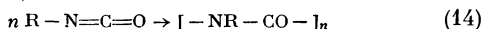


Реакция протекает в присутствии гидролитич. агентов (напр., воды, к-т) и соединений, способных вызывать гидролиз амидной связи в цикле, или ионных катализаторов.

2. Полимеризация N-карбоксиянгидридов α-аминокислот (см. *N-Карбоксиянгидридов α-аминокислот полимеризация*):



3. Анионная полимеризация изоцианатов, приводящая к образованию N-замещенных П. (см. *Изоцианатов полимеры*):

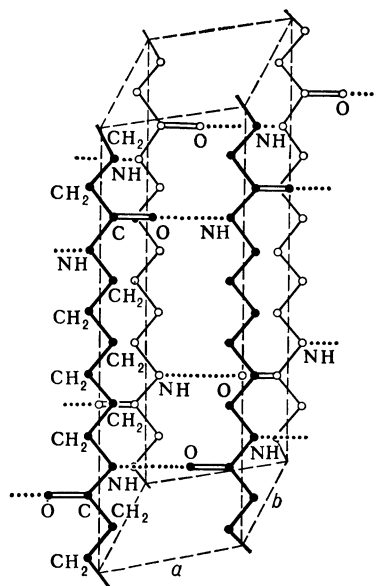


В пром-сти П. синтезируют по реакциям (1) — (3) и (12). Исходными соединениями для получения П. могут служить различные алифатические, ароматические, жирноароматические, алициклические дикарбоновые к-ты и диамины (и их производные), ω-аминокарбоновые к-ты и их лактамы. Таким образом, существуют очень широкие возможности для получения П. различного строения и состава. Однако в промышленном масштабе производится лишь несколько П., что связано с недоступностью многих исходных соединений. В пром-сти в качестве сырья для получения П. широко используют ε-капролактam, гексаметилендиамин, адипиновую, себациновую и аминокондекановую к-ты, а из ароматич. компонентов — терефталевую и изофталевую к-ты, *n*- и *m*-фенилендиамины.

Свойства

Алифатические полиамиды. Свойства алифатич. П. могут изменяться в широких пределах в зависимости от химич. структуры. Одни П.—твердые, рогообразные, в большинстве случаев кристаллические продукты белого цвета, другие — аморфные, прозрачные, стеклообразные вещества.

Макромолекулы П. в твердом состоянии обычно имеют конформацию плоского зигзага (рис. 1). Благодаря наличию амидных групп макромолекулы П. связаны между собой водородными связями, к-рые обуславливают относительно высокие темп-ры плавления кристаллич. П. Максимальная степень кристалличности П. зависит от симметрии звеньев и от регулярности их расположения в макромолекуле; высокой степенью кристалличности (40—60%) обладают регуляр-



ные алифатич. гомополиамиды, напр. полиамид-6,6, полиамид-6,10 и полиамид-6, а также нек-рые П., содержащие в своем составе чередующиеся алифатич. и ароматич. звенья, напр. политерефталамиды, полученные на основе алифатич. диаминов, содержащих четное число атомов углерода в молекуле. N-Замещенные П. характеризуются низкой степенью кристалличности и относительно невысокими

Рис. 1. Структура кристалла полигексаметилендиамида; макромолекулы в кристалле соединены водородными связями.

темп-рами плавления вследствие снижения симметрии звена и менее сильного межцепного взаимодействия. Многие N-замещенные алифатич. П. представляют собой каучукоподобные полимеры. Высокая кристалличность и высокие темп-ры плавления П., у к-рых отсутствуют межцепные водородные связи, напр. у политерефталамидов пиперазина и алкилзамещенных пиперазина, обусловлены жесткостью и высокой симметрией макромолекул. Энтропия плавления таких полимеров низка.

В гомологич. рядах П., полученные из дикарбоновых к-т и диаминов с четным числом атомов углерода в молекуле, обладают более высокими темп-рами плавления, чем П. из дикарбоновых к-т и диаминов с нечетным числом атомов углерода (рис. 2). Темп-ра плавления повышается с уменьшением числа метиленовых групп в звеньях макромолекул П., что связано с увеличением числа водородных связей между отдельными макромолекулами в единице объема. Темп-ры плавления алифатич. П.

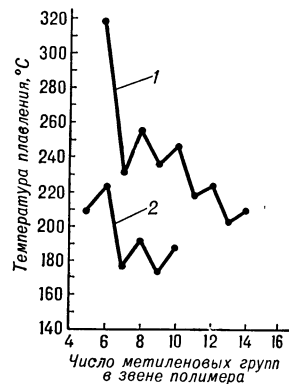
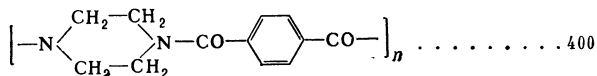
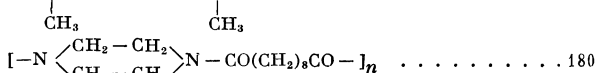
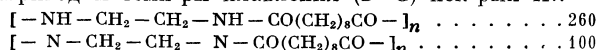


Рис. 2. Зависимость темп-ры плавления полиамидов различного строения от числа метиленовых групп в элементарном звене макромолекулы: 1 — полиамиды из гексаметилендиамина и различных дикарбоновых кислот; 2 — полиамиды из α-аминокислот.

можно найти из эмпирич. ф-лы: $y = 7x + 110$, где y — темп-ра плавления (в °C), x — отношение числа амидных групп к числу метиленовых (в %).

Приводим темп-ры плавления (в °C) нек-рых П.:



Кривая зависимости $T_{пл}$ смешанных П. от состава исходных соединений имеет минимум (рис. 3). Положение минимума отвечает составу, при котором средняя длина регулярных последовательностей одинаковых звеньев в макромолекулах сополимеров минимальна.

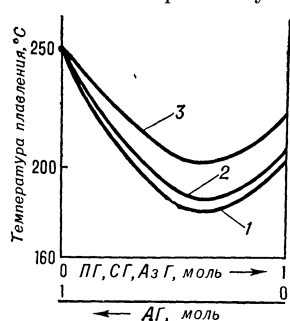


Рис. 3. Зависимость температуры плавления смешанных полиамидов от состава бинарных систем: 1 — соль гексаметилендиамина с адипиновой (АГ) и азелиновой (АЭ) к-тами; 2 — соль гексаметилендиамина с адипиновой (АГ) и себадиновой (СГ) к-тами; 3 — соль гексаметилендиамина с адипиновой (АГ) и пробковой (ПГ) к-тами.

температуры плавления от состава исходных соединений не имеет минимума, т. е. $T_{пл}$ плавно изменяется между температурами плавления соответствующих гомополимеров. Изоморфизм в смешанных П. возникает в тех случаях, если их звенья имеют весьма близкие размеры и форму. Тогда отсутствие химической однородности цепи не препятствует плотной упаковке макромолекул.

Таблица 1. Свойства полиамидов, выпускаемых промышленностью

Показатели	Поли-ε-капроамид	Полигексаметилендиамид	Полигексаметиленсебадицинамид	Полиэнантоамид	Полиундеканамид	Поли-м-фениленизофталамид
Плотность, г/см ³	1,13	1,14	1,09—1,11	1,13	1,10	1,33—1,36
Темп-ра, °С						
плавления	225	264	213—220	223	185	430
размягчения	210	250			175	270
Водопоглощение при насыщении, %	10,9	10,0	3,5		1,6	
Прочность*, Мн/м ²						
при растяжении	60	80	45—60	60	60—80	80—120
при сжатии	75—90	46	70—90		110	до 320
при изгибе	90	100	70—90	25		
Ударная вязкость, кдж/м ² , или кгс·см/см ²	150—170		100—120	120—150		
Относительное удлинение, %	150—400	80—100	100—150	100—200	90—120	
Теплостойкость по Вика, °С	160—180	220—230	195—205	200		
Твердость* по Бринеллю, Мн/м ²	140—150		100—150	140—150	46	340
Диэлектрич. проницаемость	4,5	4,6		4,4	3,2	
Тангенс угла диэлектрич. потерь	0,3	0,04	0,03	0,02	0,02	

* 1 Мн/м² ≈ 10 кгс/см².

Таблица 2. Свойства нек-рых смешанных полиамидов*, выпускаемых промышленностью СССР

Показатели	П-54	П-548	П-АК7	П-АК80/20
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,12	1,12	1,14	1,13
Темп-ра плавления, °С	168—175	150—160	240—243	—
Прочность**, Мн/м ²				
при сжатии	—	—	90—110	83—86
при растяжении	45—50	35—40	70—73	60—70
при статич. изгибе	28—30	18—19	100—120	85—90
Модуль упругости при растяжении**, Мн/м ²	560	340	1500—1600	—
Ударная вязкость, кдж/м ² , или кгс·см/см ²	—	—	130—140	110—130
Относительное удлинение, %	300—350	350—400	100	150—200
Твердость по Бринеллю, Мн/м ² (кгс/мм ²)	45—50	38—32	150—180	150—170
	(4,5—5,0)	(3,8—3,2)	(15—18)	(15—17)
Теплостойкость по Вика, °С	115	85—87	205	—
Усадка при литье, %	1,0—1,2	1,1—1,2	—	—

* О составе смешанных П. см. раздел «Применение и переработка». ** 1 Мн/м² ≈ 10 кгс/см².

Алифатич. П. растворяются лишь в сильнополярных растворителях, способных специфически сольватировать амидные группы, причем растворимость в значительной мере определяется строением полимера. Растворимость П., как правило, уменьшается с уменьшением числа метиленовых групп в звеньях макромолекул. Алифатич. П. растворяются при комнатной темп-ре в конц. к-тах, напр. в серной, азотной, муравьиной, монохлоруксусной, трихлоруксусной, в фенолах (фенол, крезол, ксиленол, тимол), хлорале, конц. р-ре хлористого кальция и в спиртах. Универсальные растворители для П. — трифторэтиловый и 2,2,3,3-тетрафторпропиловый спирты. Высококипящие спирты (напр., бензиловый, фенилэтиловый, этиленгликоль) — более слабые растворители.

Гомополиамиды не растворяются в воде, бензоле и др. углеводородах, низших спиртах. N-Замещенные П. характеризуются лучшей растворимостью и растворяются даже в менее полярных растворителях. Напр., поли-N-этилдундеканамид в этаноле растворяется при комнатной темп-ре, а в диоксане — при нагревании. Смешанные П. обладают значительно лучшей растворимостью, чем соответствующие гомополимеры. Так, смешанный полиамид-6,6/10,6 (40 : 60) растворяется в смеси хлороформа с метанолом, хотя соответствующие гомополимеры нерастворимы в этой смеси. П., содержащие в своем составе алифатич. и ароматич. звенья, растворяются несколько хуже, чем алифатич. П.; они растворяются, как правило, только в трифторуксусной и серной кислотах.

Высокая кристалличность обуславливает хорошие физико-механические свойства П. Прочность при растяжении, модуль упругости при растяжении и твердость П. возрастают с увеличением степени кристалличности, в то время как абсорбция влаги и ударная вязкость несколько уменьшаются. Свойства нек-рых П. приведены в табл. 1 и 2.

П. можно подвергать холодной вытяжке; при этом образуется «шейка». В результате вытяжки длина волокна или пленки возрастает на 400—600%. При холодной вытяжке происходит ориентация макромолекул П. в направлении растяжения, что способствует повышению степени упорядоченности макромолекул и, следовательно, прочности (прочность при растяжении ориентированных волокон или пленок П. 300—400 Мн/м², или 3000—4000 кгс/см², а неориентированных 50—70 Мн/м², или 500—700 кгс/см²).

Химич. свойства П. определяются в основном наличием амидных групп в макромолекулах. Полярный характер амидной связи обуславливает большую чувствительность П. к различным полярным

растворителями, способными специфически сольватировать амидные группы, причем растворимость в значительной мере определяется строением полимера. Растворимость П., как правило, уменьшается с уменьшением числа метиленовых групп в звеньях макромолекул. Алифатич. П. растворяются при комнатной темп-ре в конц. к-тах, напр. в серной, азотной, муравьиной, монохлоруксусной, трихлоруксусной, в фенолах (фенол, крезол, ксиленол, тимол), хлорале, конц. р-ре хлористого кальция и в спиртах. Универсальные растворители для П. — трифторэтиловый и 2,2,3,3-тетрафторпропиловый спирты. Высококипящие спирты (напр., бензиловый, фенилэтиловый, этиленгликоль) — более слабые растворители.

Таблица 3. Температуры плавления и размягчения некоторых ароматических полиамидов

Полиамид	Темп-ра размягчения, °С	Темп-ра плавления, °С
	—	~185
	—	~200
	—	~240
	260	300
	260	300
	270	430
	290	470
	300	470
	520	~600

Ароматич. П. характеризуются высокой термостойкостью: темп-ры разложения многих П. составляют ~400 °С (рис. 4). Благодаря ряду ценных свойств (см., напр., табл. 1) — высокой термостойкости, сохранению физико-механич. и электрич. показателей при высоких темп-рах, устойчивости к действию растворителей и химич. реагентов, низкой воспламеняемости, высокой твердости, высокой диэлектрич. проницаемости и устойчивости к ионизирующему облучению — П. можно использовать в качестве термо- и теплоустойчивых материалов.

Практически важную группу представляют П., содержащие реакционноспособные заместители в орто-положении ароматич. ядра. Эти полимеры относительно легко растворимы (напр., в муравьиной и серной к-тах, диметилформамиде), их можно перерабатывать из р-ра в волокна и пленки. При нагревании таких П. происходит полициклизация с образованием гетероциклов в макромолекулах. Полученные таким образом полимеры — термостойкие материалы, характеризующиеся высокими темп-рами плавления и плохой растворимостью. В зависимости от природы реакционноспособных групп при полициклизации могут образовываться различные гетероциклы. Напр., из П.,

содержащих в бензольных кольцах в орто-положении карбоксильные, гидроксильные или аминные группы, м. б. получены соответственно *полиимиды*, *полибензоксазолы* и *полибензимидазолы*.

Применение

В пром-сти пока применяют гл. обр. алифатич. П. П. используют в различных отраслях пром-сти и, в первую очередь, в производстве синтетических волокон (см. *Полиамидные волокна*), обладающих высокой прочностью, устойчивостью к истиранию, гниению, действию бактерий и моли. П. применяют также для изготовления пленок (см. *Полиамидные пленки*), деталей машин — шестерен, подшипников, втулок и др.

К наиболее распространенным алифатич. П., производимым в промышленном масштабе, относятся: *полигексаметиленадипинамид*, *полигексаметиленсебацинамид*, *поли-ε-капроамид* (см. *Капролактама полимеры*), *поли-ω-энантоамид*, *поли-ω-ундеканамид* и *полидодеканамид*, сравнительно низкомолекулярные П. (мол. м. 2000—10 000), получаемые из полимеризованных ненасыщенных жирных к-т и различных полиаминсоединений. Низкомолекулярные П. используют как отвердители для *эпоксидных смол*; в композиции с эпоксидными смолами — для изготовления заливочных компаундов, в качестве клеев (см. *Полиамидные клеи*) и связующих для стеклопластиков. В пром-сти выпускаются также сополимер (отечественная марка П-54) гексаметилендиаммонийадипината (50% соли АГ) с ε-капролактамом (50%), применяемый для изготовления прокладочных материалов и изделий, используемых в кабельной, химич. и авиационной пром-сти; сополимер (марка П-548) гексаметилендиаммонийадипината и гексаметилендиаммонийсебацината (37% соли АГ и 19% соли СГ) с ε-капролактамом (44%), применяемый для изготовления пленок, прокладочного материала; сополимер (марка П-АК7) 93% соли АГ и 7% ε-капролактама, применяемый как водо-, масло- и бензостойкий материал, устойчивый к истиранию, обладающий абразивостойкостью и низким коэффициентом трения; сополимер (марка П-АК80/20) 80% соли АГ и 20% ε-капролактама, применяемый как конструкционный материал для изготовления шестерен для зубчатых передач, втулок, вкладышей подшипников и т. д., а также изделий массового потребления.

Для повышения эксплуатационных свойств П. в них вводят различные антифрикционные наполнители (см. *Полиамидные пластмассы*).

Из ароматич. П. промышленное применение нашел *поли-м-фениленэфталамид*. Весьма перспективны, в частности для изготовления высокопрочных высокомолекулярных волокон, ароматич. П. с симметричными звеньями, напр. *поли-п-фениленамид*, *поли-п-фенилен-терфталамид*.

Первый синтетич. П. получен Хорбердом в 1862 при нагревании *м-аминобензойной к-ты* в присутствии хлористого водорода. Развитие исследований по синтезу и применению П. началось после работ У. Карозерса, показавшего возможность получения из этого класса высокомолекулярных соединений прочных волокон.

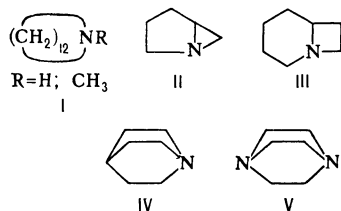
Лит.: Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Синтетические гетероцепные полиамиды, М., 1962; Кларе Г., Фришшез З., Греббе Ф., Синтетические полиамидные волокна, пер. с нем., М., 1966; Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла, пер. с англ., М., 1957; Хофф Ф. Г., Мюллер А., Вагнер Ф., Полиамиды, пер. с нем., М., 1958; Флойд Д. Е., Полиамиды, пер. с англ., М., 1960; Соколов Л. Б., Поликонденсационный метод синтеза полимеров, М., 1966; Морган П. У., Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, пер. с англ., Л., 1970; Справочник по пластическим массам, под ред. М. И. Гарбара (и др.), т. 1—2, М., 1967—69; Encyclopedia of polymer science and technology, v. 10, N. Y. [a. o.], 1969, p. 483. В. В. Курашев.

ПОЛИАМИНОТРИАЗОЛЫ — см. *Политриазолы*.

ПОЛИАМИНЫ (polyamines, Polyamine, polyamines) — полимеры, содержащие в макромолекулах первичные, вторичные или третичные аминогруппы. П. могут быть алифатическими, ароматическими или гетероциклическими.

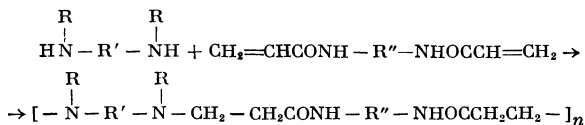
Наиболее распространенный метод синтеза П. — полимеризация виниловых мономеров, содержащих аминогруппу; при этом образуются П. с атомом азота в боковой цепи (см., напр., *Аминостиролов полимеры*, *Аллиловых соединений полимеры*, *Винилпиридиновых полимеры*, *Винилхинолина полимеры*, *Винилимидазолов полимеры*, *Винилкарбазола полимеры*). Некоторые др. виниловые мономеры, способные полимеризоваться и сополимеризоваться под действием радикальных инициаторов с образованием П., приведены в таблице.

П. с аминогруппой в основной цепи получают полимеризацией циклич. иминов (см., напр., *Этиленимина полимеры*), их N-замещенных производных или азотсодержащих бициклов. Высшие циклич. и бициклич. имины полимеризуются по катионному механизму под действием неорганич. к-т, напр. HCl, HBr, хлорной, к-т Льюиса [BF₃·O(C₂H₅)₂, AlCl₃, SnCl₄, FeCl₃], алкилирующих соединений (диметилсульфата, алкилгалогенидов), а также аммониевых солей, в том числе четвертичных аммониевых солей самих мономеров. Пирролидин, пиперидин, гексаметиленмин полимеризуются при 280 °С, гептаметиленмин, октаметиленмин, додекаметиленмин и его N-метильное производное (I) — при 225 °С с образованием разветвленных олигомеров (степень полимеризации 10—50). Бициклич. имины, напр. 1-азабицикло[3, 1, 0]гексан (II); 1-азабицикло[4, 2, 0]октан, или конидин [III]; 1-азабицикло[2, 2, 2]октан, или хинуклидин [IV] и 1,4-диазабцикло[2, 2, 2]октан, или триэтилендиамин [V], полимеризуются с образованием высокомолекулярных линейных продуктов. Имины IV и V полимеризуются при



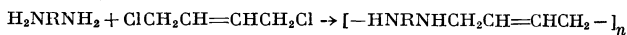
темперах не ниже 180 °С с образованием П., растворимых только в к-тах, напр. муравьиной, уксусной, соляной, II и III — не ниже 30 °С с образованием живущих полимеров. Последние растворимы в бензоле, метаноле и др. органич. растворителях. Теплоты полимеризации II, III, V равны: 98,2 кдж/моль (23,4 ккал/моль), 70,5 кдж/моль (16,8 ккал/моль) и 9,8 кдж/моль (2,3 ккал/моль) соответственно. Для П., полученного из III, найдена зависимость между мол. массой и характеристич. вязкостью: $[\eta] = 2,4 \cdot 10^{-4} M^{0,7}$. При полимеризации пиридина и хинолина получены П. с сопряженными двойными связями (см. *Пиридина полимеры*).

Высокомолекулярные П. с аминогруппами в основной цепи можно синтезировать также поликонденсацией алифатич. вторичных диаминов и дивинильных соединений, двойные связи в к-рых активированы электроакцепторными группировками, напр.:

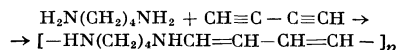


Скорость реакции и мол. масса образующегося П. зависит от полярности растворителя. При взаимодействии пиперазина и дивинилсульфона образуются высокомолекулярные полиаминсульфоны. Вместо вто-

ричных диаминов можно использовать и первичные; в этом случае образуются разветвленные П. Низкомолекулярные П. получены при реакции первичных алифатических диаминов с дигалогенпроизводными, например:



Мол. масса П. достигает 2000—3000. Поскольку процесс протекает по реакции Гофмана, П. содержат также третичные и четвертичные аминогруппы. При низкотемпературной поликонденсации тетраметилendiамина с диацетиленом получены окрашенные, содержащие сопряженные двойные связи П. (мол. масса ~7000):



П. можно синтезировать также из анилина и диэпоксидов.

При реакции ароматич. диальдегидов, напр. терефталевого альдегида, с первичными диаминами получены П., содержащие в основной цепи макромолекулы связи —HC=N— (см. *Полишиффовы основания*). Поликонденсацией получают высокотермостойкие П. с азотсодержащими гетероциклами в цепи (см., напр., *Полибензимидазолы*, *Полибензоксазолы*, *Полихиноксалины*).

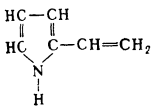
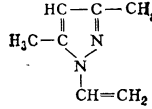
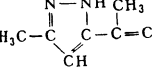
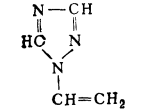
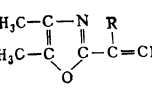
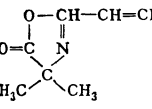
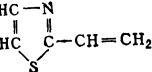
П. синтезируют также полимераналогичными превращениями; напр., восстановлением полинестростирола получают полиаминостирол, восстановлением поли-N-диалкилакриламидов — поли-N-диалкилаллиламины, омылением поли-N-винилфталимина или поли-N-ацилэтиленмина — поливинилиамин или полиэтиленамин соответственно. Термостойкие П. образуются при термич. обработке полиакрилонитрила (см. *Акрилонитрилы полимеры*).

Аналогично низкомолекулярным аминам, П., содержащие первичные и вторичные аминогруппы, при взаимодействии с ацилирующими или алкилирующими агентами образуют полимерные N-ацильные и N-алкильные производные. При исчерпывающем алкилировании галогеналкилами получают полимерные четвертичные соли (см. *Полиэлектролиты*); последние также образуются при действии алкилирующих соединений на П., содержащие третичные аминогруппы. Окисление полимерных третичных аминов приводит к полимерным N-окисям (см. *Винилпиридина полимеры*). Для всех линейных П. характерно образование с неорганич. к-тами полимерных аммонийных солей, растворимых в воде.

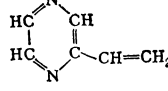
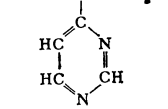
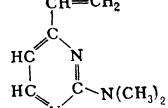
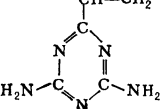
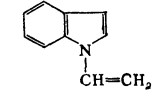
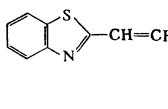
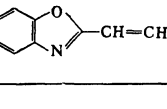
В отличие от мономерных аминов, П. способны образовывать стабильные комплексы с поликислотами, напр. поливинилпиридины или полиэтиленимины с полиакриловой или полиметакриловой к-тами.

П. применяют для синтеза слабоосновных анионообменных смол. Для шивки используют различные дифункциональные соединения, напр. дигалогеналкилы. П. применяют в бумажной пром-сти для улучшения обезвоживания бумажной массы, а также для пропитки бумаги; как добавки к смазочным маслам, обеспечивающие их пониженную активность при коррозии, и к топливу для увеличения вязкости; как эмульгаторы при эмульсионной полимеризации. П., содержащие четвертичные группы, применяют в цветной фотографии для закрепления красителя в желатиновой эмульсии. Предложено использовать П. как связующее при произ-ве твердых ракетных топлив. Перспективно применение П. в качестве физиологически активных полимеров. Так, полимерные четвертичные соли — антагонисты гепарина, N-окиси П., напр. поли-2-винилпиридин-N-оксид, — эффективные противосклизные препараты (см. *Физиологически активные полимеры*). П. — исходные вещества для создания материалов на основе полимер-полимерных комплексов.

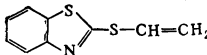
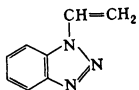
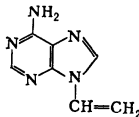
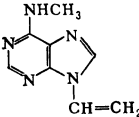
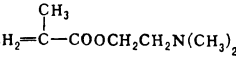
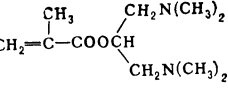
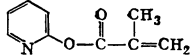
Физические свойства и способность к полимеризации некоторых азотсодержащих виниловых мономеров и свойства образующихся из них полиаминов
(1 мм рт. ст. = 133,322 н/м²)

Мономер	Физич. константы мономера	Условия полимеризации и свойства полиамина
2-Винилпиррол 	Т. кип. 64–67°C (18 мм рт. ст.); n_D^{25} 1,5562	Легко полимеризуется уже при хранении с образованием твердого полимера.
N-Винил-3,5-диметилпирразол 	Т. кип. 51–53°C (4 мм рт. ст.); d_4^{20} 0,9618; n_D^{20} 1,5151	Полимеризуется под действием АБН* и перекиси бензоила. Сополимеризуется со стиролом ($Q=0,18$; $e=-1,27$). Полимер хорошо растворим в спиртах, бензоле, ацетоне, хлорированных углеводородах, нерастворим в воде. В отличие от поливинил-2-метилимидазола, не образует четвертичных солей.
3-Метил-5-изопропенилпирразолин 	Т. кип. 62,5°C	Полимеризуется под действием АБН.
N-Винил-1,2,4-триазол 	Т. кип. 202–203°C; n_D^{25} 1,4868	Полимеризуется под действием АБН и перекиси бензоила с образованием высокомолекулярных бесцветных гидрокопич. продуктов, растворимых в воде, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, уксусной к-те; нерастворим в углеводородах, эфирах, кетонах, спиртах.
2-Винил-4,5-диметилсказол (R=H) и 2-изопропенил-4,5-диметилсказол (R=CH ₃) 	Для R=H т. кип. 61°C (20 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,4875; для R=CH ₃ т. кип. 75°C (25 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,489	Полимеризуются и сополимеризуются со стиролом под действием АБН (для R=H $Q=2,15$, $e=-0,40$); полимеризуются под действием Na-нафталина. Полимеры растворимы в бензоле.
2-Винил-4,4-диметил-5-оксазолон 	Т. пл. 6°C; n_D^{25} 1,4575	Полимеризуется в масле в присутствии АБН при 65°C. Полимер растворим в этилацетате и ацетоне, нерастворим в гексане. Сополимеризуется со стиролом и <i>n</i> -метоксистиролом.
2-Винилтиазол 	Т. кип. 47°C (1 мм рт. ст.); n_D^{20} 1,5435	Полимеризуется под действием АБН в масле. Сополимеризуется со стиролом ($Q=3,5$; $e=+0,08$). Полимер растворим в бензоле.

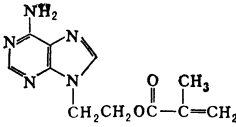
Продолжение табл.

Мономер	Физич. константы мономера	Условия полимеризации и свойства полиамина
Винилпирразин 	Т. кип. 63–64°C (21 мм рт. ст.); n_D^{20} 1,5565	Полимеризуется под действием перекиси бензоила с образованием полимера коричневого цвета, растворимого в воде.
4-Винилпиримидин 	Т. кип. 56–58°C (10 мм рт. ст.); d_4^{25} 1,0598; n_D^{25} 1,5405	Полимеризуется под действием АБН с образованием полимера белого цвета, растворимого в воде.
2-N-Диметил-амин-4-винилпиримидин 	Т. кип. 95–98°C (14 мм рт. ст.); n_D^{20} 1,5608	Полимеризуется под действием АБН с образованием полимера, растворимого в бензоле, не растворимого в воде. Сополимеризуется со стиролом.
2,4-Диамино-6-винилтриазин 	Т. кип. 300–310°C (с разложением)	Полимеризуется под действием персульфата натрия в воде при 90°C с образованием полимера, растворимого только в минеральных к-тах.
N-Винилиндол 	Т. кип. 71–72°C (1 мм рт. ст.); d_4^{20} 1,0658; т. пл. 31,5–32°C, n_D^{20} 1,6300	Полимеризуется под действием АБН. Сополимеризуется с метилметакрилатом и метакриловой к-той. Полимеризуется под действием катионных катализаторов [BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂ , SnCl ₄]; полимер растворим в бензоле, толуоле; нерастворим в метаноле.
2-Винилбензтиазол 	Т. кип. 73–75°C (0,05 мм рт. ст.); т. пл. 40,5–41,5°C	Полимеризуется при хранении и под действием радикальных инициаторов; ингибитор трет-бутилпирокатехин.
2-Винилбензоксазол 	Т. кип. 60–61°C (1 мм рт. ст.); т. пл. –16°C; d_4^{25} 1,116; n_D^{25} 1,5581	Полимеризуется под действием перекиси бензоила, АБН. Сополимеризуется при нагревании и под действием перекиси бензоила со стиролом и метилметакрилатом.

Продолжение табл.

Мономер	Физич. константы мономера	Условия полимеризации и свойства полиамина
S-Винил-2-меркаптобензотриазол 	Т. кип. 135 — 136 °С (2 мм рт. ст.); d_4^{20} 1,2629	Полимеризуется и сополимеризуется под действием АБН с метилметакрилатом и стиролом.
N-Винил-1,2,3-бензотриазол 	—	Полимеризуется под действием АБН, перекиси бензоила с образованием низкомолекулярных окрашенных продуктов, растворимых в углеводородах, диметилформамиде, уксусной к-те, не растворимых в воде, спиртах, эфирах, кетонах.
N-Виниладенин 	Т. пл. 199 — 200 °С	Полимеризуется под действием персульфата калия или АБН в диметилсульфамиде. Полимер растворим в воде и диметилформамиде. Сополимеризуется с акриламидом, винилпирролидоном, малеиновым ангидридом.
6-Метиламино-9-винилпуридин 	Т. пл. 178 — 179 °С	Мономер полимеризуется в диметилсульфоксиде под действием АБН с образованием полимера, растворимого в воде; сополимеризуется с акриламидом.
N-Диметиламино-этилметакрилат 	Т. кип. 65,5 °С (8 мм рт. ст.); d_4^{20} 0,9321; n_D^{20} 1,4395	Легко полимеризуется при нагревании или под действием АБН и др. Полимеризацию ингибируют гидрохинон, фенотиазин. Полимер растворим в бензоле, этаноле. При действии алкилирующих веществ на полимер получены полимерные четвертичные соли.
1,3-бис-Диметиламинопропилметакрилат 	Т. кип. 117 — 117,5 °С (20 мм рт. ст.); d_4^{20} 0,9239; n_D^{20} 1,4478	Полимеризуется термически и под действием АБН. Полимер растворим в гептане, бензоле, этаноле. При действии алкилирующих веществ переходит в полимерные четвертичные соли.
2-Пиридилметакрилат 	Т. кип. 90—99 °С; т. пл. —15 °С; n_D^{20} 1,5168	Полимеризуется под действием АБН с образованием полимера, растворимого в пиридине; сополимеризуется с метилметакрилатом и стиролом ($Q = -1,5$, $e = +0,8$ и $Q = -1,4$, $e = +0,5$ соответственно).

Продолжение табл.

Мономер	Физич. константы мономера	Условия полимеризации и свойства полиамина
Метакрилат-N-β-оксиэтиладенин 	Т. пл. 201 — 203 °С	Полимеризуется под действием АБН. Полимер растворим в диметилсульфоксиде; сополимеризуется с малеиновым ангидридом и ацетонитрилом.

* АБН — азо-бис-изобутиронитрил.

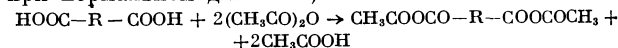
П. применяют для синтеза полупроводниковых и электропроводящих материалов. Сополимеры, содержащие аминогруппу, обладают бактерицидными свойствами, способны окрашиваться кислотными красителями; введение в макромолекулы каучуков аминогруппы увеличивает их адгезию к шинному корду и к металлам; уменьшает поверхностный электростатич. заряд.

Лит.: Overberger C. G. [a. o.], J. Amer. Chem. Soc., 76, № 7, 1879 (1954); 80, 898 (1958); 87, 296 (1965); Kamal M. [a. o.], J. Organ. Chem., 27, № 4, 1363 (1962); Takemoto K. [a. o.], Makromol. Chem., 148, 131 (1971); Разводовский Е. Ф. [и др.], ДАН СССР, 198, № 4, 894 (1971); Houben-Weyl., 14/2, 455, 477 (1963). Е. Ф. Разводовский.

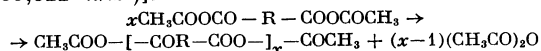
ПОЛИАНГИДРИДЫ (polyanhydrides, Polyanhydride, polyanhydrides) — полимеры, содержащие в основной цепи макромолекулы повторяющиеся ангидридные группы —COOCO—.

Получение. П. получают поликонденсацией или полимеризацией. Поликонденсация, приводящая к образованию П., наз. полиангидридизацией. Полиангидридизацию проводят в расплаве, р-ре или на границе раздела фаз (см. Межфазная поликонденсация). Наиболее распространен метод полиангидридизации алифатич. или ароматич. дикарбоновых к-т с уксусным ангидридом. Обычно этот процесс проводят в несколько стадий:

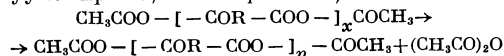
а) ацетилирование дикарбоновой к-ты (нагревание при нормальном давлении):



б) образование низкомолекулярного α-П. [нагревание в вакууме при 10—15 мм рт. ст. (1 мм рт. ст. ≅ = 133,322 н/м²)]:

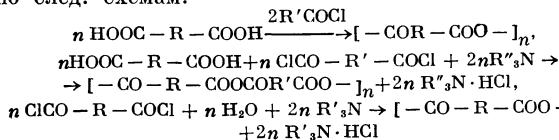


в) синтез высокомолекулярного ω-П. (нагревание в вакууме при 0,01 мм рт. ст.):

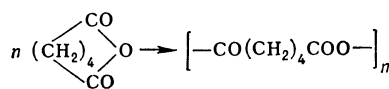


где $n > x$.

Полиангидридизацию можно осуществлять также по след. схемам:



П. получают также полимеризацией циклич. ангидридов:



Свойства. П. — твердые вещества белого цвета, отличающиеся чаще всего высокой степенью кристалличности. Они не растворяются в воде и, как

правило, плохо растворяются в органич. растворителях. Так, П. терефталевой к-ты не растворим в воде и органич. растворителях; его можно растворить (с разложением) лишь при нагревании в водном р-ре щелочи и конц. серной к-те. Растворимость ароматич. П. в органич. растворителях улучшается при введении в основную цепь макромолекулы простых эфирных связей ($-O-$) и объемистых полярных циклич. группировок, напр. фталидных.

В ряду П. на основе алифатич. дикарбоновых к-т типа $HOOC(CH_2)_nCOOH$ темп-ры плавления возрастают с увеличением в макромолекуле числа метиленовых групп между ангидридными связями. Так, темп-ры плавления П. с $n = 4$ и $n = 16$ составляют соответственно 70 и 98 °С. П., полученные из алифатич. дикарбоновых к-т с четным числом атомов углерода в молекуле, плавятся при более высоких темп-рах, чем П., полученные из соседних дикарбоновых к-т с нечетным числом атомов углерода. В отличие от алифатич. П., ароматич. П. — достаточно теплостойкие полимеры (см. табл.). Так, П. терефталевой и 2,6-нафталиндикарбоновой к-т плавятся соответственно при 400 и 450 °С. П., содержащие в основной цепи *мета*-замещенные бензольные ядра, плавятся при более низких темп-рах, чем П. с *пара*-замещенными бензольными ядрами. Темп-ра плавления П. на основе дикарбоновых к-т

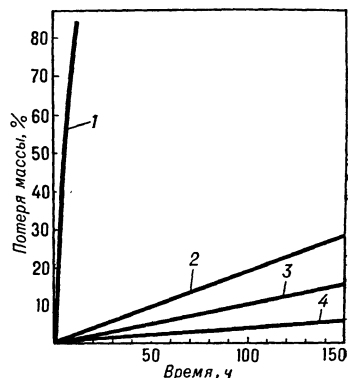
типа $HOOC-C_6H_4-R-C_6H_4-COOH$ существенно зави-

сит от химической природы мостиковой группы R; для $R = C=O$ темп-ра плавления составляет 338 °С; для $R = CH_2$ — 332 °С; для $R = O$ — 290—296 °С; для $R = OCH_2$ — 260 °С; для $R = C(CH_3)_2$ — 230—235 °С; для $R = OCH_2O$ — 220 °С. С увеличением числа метиленовых групп между бензольными ядрами темп-ра плавления П. понижается, причем в полимергомологическом ряду при более высокой темп-ре плавятся

П., содержащие четное число метиленовых групп $(CH_2)_n$ между бензольными ядрами, чем П., полученные из соседних дикарбоновых к-т с нечетным числом групп $(CH_2)_n$. Для ароматич. П., содержащих между бензольными ядрами группы $-O(CH_2)_nO-$, как правило, наблюдается противоположная зависимость. При введении в макромолекулу ароматич. П. остатков алифатич. дикарбоновой к-ты темп-ра плавления значительно снижается.

Алифатич. П. отличаются от ароматических значительно бо-

Устойчивость различных полиангидридов и полиэтиленгликольтерефталата к щелочному гидролизу (1 н. р-р NaOH): 1 — П. себаиновой к-ты; 2 и 3 — соответственно аморфный и кристаллич. П. бис-(4-карбоксифенил)-3,3-пропана; 4 — кристаллический полиэтиленгликольтерефталат.



лее высокой ацилирующей способностью по отношению к воде, спиртам и др. соединениям с подвижным атомом водорода. Ввиду высокой гидролизустойкости алифатич. П. их получение и хранение можно осуществлять только в сухой атмосфере. Волокна и пленки, изготовленные из алифатич. П., из-за гидролиза ангидридных связей очень быстро теряют прочность и эластичность.

Ароматич. П. устойчивы к гидролизу, причем кристаллич. П. несколько более устойчивы к действию воды, чем аморфные П. того же химич. строения (см. рис.).

Свойства некоторых полиангидридов

Полиангидрид	Формула	Характеристич. вязкость, дл/г	Темп-ра плавления, °С	Растворитель
Политетраметиленагидрид	$[-CO(CH_2)_4COO-]_n$	$(\bar{M}_n = 5000)$	70	Бензол, ацетон
Полиоктаметиленагидрид	$[-CO(CH_2)_8COO-]_n$	$(\bar{M}_n = 10\ 000)$	85	Бензол, ацетон
Поли-[бис-(этилен)- <i>n</i> -фениленагидрид]	$[-CO(CH_2)_2-C_6H_4-(CH_2)_2COO-]_n$	0,23	90	<i>m</i> -Крезол
Поли-[бис-(этилен)-2,5-фуриленагидрид]	$[-CO(CH_2)_2-C_4H_2O-(CH_2)_2COO-]_n$	0,14	70	<i>m</i> -Крезол
Поли- <i>n</i> -фениленагидрид	$[-CO-C_6H_4-COO-]_n$	—	400	Нерастворим
Поли- <i>m</i> -фениленагидрид	$[-CO-C_6H_3-COO-]_n$	—	260	Нерастворим
Поли-4,4'-дифенилфталидангидрид	$[-CO-C_6H_4-C(O)-C_6H_4-COO-]_n$	0,11	220	Тетрахлорэтан, нитробензол, трикрезол, циклогексанон
Поли-[бис-(<i>n</i> -оксифенилен)-триметиленагидрид]	$[-CO-C_6H_4-O-(CH_2)_3-O-C_6H_4-COO-]_n$	—	260	<i>m</i> -Крезол
Поли-[бис-(<i>n</i> -амидофенилен)-метиленагидрид]	$[-CO-C_6H_4-CONH-CH_2-NHCO-C_6H_4-COO-]_n$	0,14	325	<i>m</i> -Крезол

Из ароматических П., отличающихся значительной химич. инертностью, получены пленки и волокна. Так, изготовлены пленки из высокоплавких и устойчивых к гидролизу ароматич. П. на основе дикарбоновых к-т типа $\text{HOOC}_6\text{H}_4 - \text{R} - \text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$, где $\text{R} = -(\text{CH}_2)_n-$; $-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}-$; $-\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{S}-$ и др. Механич. свойства пленки П. ($\text{R} = -\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}-$), полученной из расплава при 110°C , следующие: прочность при растяжении 400 Мн/м^2 , или 40 кгс/мм^2 (при удлинении 17,2%), модуль Юнга 5050 Мн/м^2 (505 кгс/мм^2).

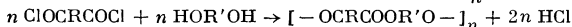
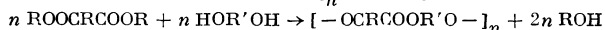
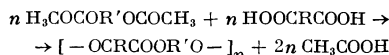
П. применения в пром-сти пока не нашли.

Лит.: Cottler R. J., Matzner M., Chem. weekbl., 63, № 11, 113 (1967); К о р ш а к В. В., В и н о г р а д о в а С. В., Равновесная поликонденсация, М., 1968; К о р ш а к В. В., Термостойкие полимеры, М., 1969.

В. А. Васнев.

ПОЛИАРИЛАТЫ (polyarylates, Polyarylate, polyarylates) — сложные полиэфиры двухатомных фенолов общей ф-лы $[-\text{OCRCOOR}'\text{O}-]_n$, где R — остаток дикарбоновой к-ты, R' — остаток двухатомного фенола. Частный случай П. — *поликарбонаты* (полиэфиры угольной к-ты и двухатомных фенолов).

Получение. П. можно получать поликонденсацией по след. схемам:



Для синтеза полностью ароматич. П. целесообразно использовать в качестве исходных кислотных агентов дихлорангидриды. Такие П. могут быть получены тремя способами:

1. Высокотемпературной поликонденсацией (чаще всего при $180-220^\circ\text{C}$) в атмосфере инертного газа в среде высококипящего растворителя (например, динила, дитоллилметана, совола, α -хлорнафталина, трихлорбензола). Природа реакционной среды оказывает большое влияние на формирование надмолекулярной структуры полимера. Так, П. фенолфталеина и изофталевой к-ты (Ф-1), полученный в среде дитоллилметана, в к-рой полимер не растворяется, имеет глобулярную надмолекулярную структуру; П., синтезированному в среде, в к-рой он хорошо растворяется (α -хлорнафталин, нитробензол), свойственна фибриллярная надмолекулярная структура.

Изменением условий процесса можно регулировать степень кристалличности П. Так, при взаимодействии смеси 9,9-бис-(4-оксифенил)антрацена-10 с дихлорангидридом терефталевой к-ты в соволе при 320°C в течение 60—90 мин и последующем быстром охлаждении реакционной массы до 100°C и ниже получают аморфный П. При поликонденсации в соволе при 220°C в течение 7—10 ч образуется П. со степенью кристалличности до 30%. Последний способ используется в пром-сти для произ-ва П. марок Ф-1 и Ф-2 (из фенолфталеина и дихлорангидридов изофталевой и терефталевой к-т соответственно).

2. Акцепторно-каталитической, или низкотемпературной (от -20 до 50°C), поликонденсацией. Процесс проводят в среде органич. растворителя (напр., ацетона, дихлорэтана) в присутствии стехиометрич. количества третичного амина (чаще всего триэтиламина). Поликонденсация протекает по двум конкурирующим механизмам:



Преимущественное направление реакции зависит от природы исходных веществ и третичного амина.

3. *Межфазной поликонденсацией.* В пром-сти по этому методу получают смешанные П. из диана (4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана) и дихлорангидридов терефталевой и изофталевой к-т, взятых в различном молярном соотношении (марки Д-4 и Д-4С).

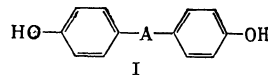
В соответствующих условиях м. б. получены П. весьма высокой мол. массы. Так, П. марки Ф-2, синтезированные высокотемпературной поликонденсацией в соволе и в 1,2,4-трихлорбензоле, имеют приведенные вязкости ($\eta_{\text{пр}}$, в тетрахлорэтате при 25°C) $\sim 1,5 \text{ дл/г}$ (мол. масса $\sim 100\,000$) и $\sim 2,5 \text{ дл/г}$ соответственно. Низкотемпературной поликонденсацией в смеси ацетона с бензолом удается получить П. марки Ф-2 с $\eta_{\text{пр}} \approx 10 \text{ дл/г}$ (тетрахлорэтат, 25°C). Межфазной поликонденсацией дихлорангидрида изофталевой к-ты с дианом получены П. марки Д-1 с $\eta_{\text{пр}} \approx 1,7 \text{ дл/г}$ (трикрезол, 25°C), что соответствует мол. массе $\sim 160\,000$.

Свойства П. во многом определяются их химич. строением. П. алифатич. дикарбоновых к-т в большинстве случаев размягчаются при сравнительно невысоких темп-рах (напр., темп-ры размягчения П. себаценовой к-ты с гидрохиноном, дианом или фенолфталеином составляют соответственно 164, 26 и 100°C). В ряду П. на основе янтарной, адипиновой и себаценовой к-т темп-ра размягчения понижается с увеличением числа атомов углерода в к-те; так, темп-ры размягчения П. гидрохинона и приведенных выше к-т составляют соответственно 230, 190 и 164°C . П. фумаровой к-ты размягчаются при более высоких темп-рах, чем большинство П. полиметиленовых дикарбоновых к-т (напр., темп-ра размягчения П. фумаровой к-ты и фенолфталеина 220°C).

Наибольший практич. интерес представляют П. ароматич. дикарбоновых к-т. Этим П. свойственна высокая тепло- и термостойкость, хорошие диэлектрич. показатели в широком диапазоне темп-р, устойчивость к действию многих химич. агентов, УФ- и ионизирующего излучения.

П. гидрохинона, 4,4'-диоксидифенила и таких к-т, как терефталевая, изофталевая, а также гомополимер *n*-оксисбензойной к-ты — кристаллич. высокоплавкие полимеры, не растворимые в обычных органич. растворителях. При наиболее высоких темп-рах размягчаются П. на основе мономеров, содержащих функциональные группы в *para*-положении ароматич. ядра. Напр., полигидрохинонтерефталат не плавится до 500°C , темп-ра размягчения полигидрохинонизофталата 320°C , П. марок Д-1 и Д-2 (П. диана и соответственно изофталевой и терефталевой к-т), Ф-1 и Ф-2 — соответственно 275, 350, 270 и 320°C . Темп-ры размягчения П. на основе мономеров, содержащих функциональные группы в *para*-положении ароматич. ядра, возрастают при увеличении в молекулах мономеров числа ароматич. ядер. Так, П. диана и 4,4'-дифенилдикарбоновой к-ты размягчается при темп-ре выше 400°C .

Свойства П. дикарбоновых к-т и бисфенолов типа I во многом определяются химич. строением А. Наиболее подробно исследованы П. бисфенолов с терефталевой и изофталевой к-тами. П. 4,4'-диоксидифенилметана ($\text{A} = \text{CH}_2$) — кристаллич. высокоплавкие полимеры, плохо растворимые в органич. растворителях.



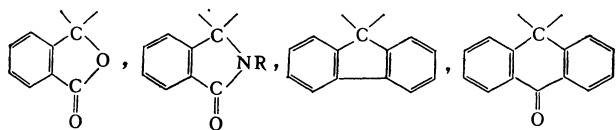
При замене атомов водорода у центрального углеродного атома бисфенола более объемными заме-

стителями ($\text{A} = \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{R}' \end{array}$) темп-ры

размягчения П. понижаются, уменьшается склонность их к кристаллизации (вплоть до полной аморфизации), улучшается растворимость. П. диана $[A=C(CH_3)_2]$ с терефталевой и изотфталевой к-тами еще сохраняют склонность к кристаллизации и приобретают растворимость в нек-рых растворителях (напр., в тетрахлорэтано, м-крезоле, в смеси фенол — тетрахлорэтан). П. бисфенолов, содержащих у центрального углеродного атома фенильный заместитель $[A=-CH(C_6H_5)-, -C(CH_3)(C_6H_5)-, -C(C_6H_5)_2-]$, аморфные полимеры, хорошо растворимые в хлороформе, трикрезоле, тетрахлорэтано, тетрагидрофуране. Темп-ры размягчения П. терефталевой к-ты и бисфенолов, у к-рых $A=-CH(C_6H_5)-, -C(CH_3)(C_6H_5)-, -C(C_6H_5)_2-$, составляют 220, 270 и 290 °C соответственно.

Введение в молекулу бисфенола алкильных заместителей в орто-положение к гидроксильной группе приводит к «внутренней пластификации» П. на их основе. П. терефталевой к-ты и таких бисфенолов размягчаются при более низких темп-рах (темп-ра размягчения П. диметилдиана 180 °C), характеризуются более высоким сопротивлением ударной нагрузке, лучшей растворимостью и более легко перерабатываются в монолитные изделия, чем П. соответствующих бисфенолов, не содержащих заместителей в ароматич. ядрах.

П. бисфенолов, центральный углеродный атом к-рых входит в состав объемной боковой циклической (кардовой) группировки, т. е. А имеет строение:



сочетают высокую теплостойкость с хорошей растворимостью в органич. растворителях. Напр., П. фенолфталеина растворимы в хлороформе, дихлорэтано, метилхлориде, диоксане, циклогексаноне, тетрагидрофуране и др. Большинство таких П. аморфно.

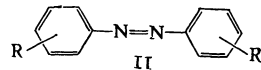
К кардовым П. по свойствам близко примыкают элементоорганич. П., содержащие в цепи о- и м-карборановые группы. Для синтеза таких П. использованы 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборан и 1,2-бис-(оксифенил)карборан. Такие П. в аморфном состоянии растворяются в большинстве органич. растворителей и размягчаются до 300 °C; в кристаллич. состоянии они не плавятся до темп-ры их разложения (>400 °C). О таких полимерах см. также Поликарбораны, Борорганические полимеры. П. на основе кардовых бисфенолов, содержащих у центрального углеродного атома симметрично построенный циклич. заместитель, проявляют тенденцию к кристаллизации. Особенно ярко это выражено у П. терефталевой к-ты и 9,9-бис-(4-оксифенил)антра-10 (фенолантра-10); структуру таких П. можно изменять, варьируя условия синтеза или соответствующим образом обрабатывая готовый полимер.

Свойства П. зависят также от их физич. структуры. Так, если аморфный П. терефталевой к-ты и фенолантра-10 размягчается при 330—360 °C и хорошо растворяется в хлороформе, метилхлориде, дихлорэтано, тетрахлорэтано, циклогексаноне, смеси фенол — тетрахлорэтан, диоксане и в ряде др. органич. растворителей, то кристаллич. П. не размягчается до 400 °C (вплоть до разложения) и растворяется только в смеси фенол — тетрахлорэтан. Аморфные П., имеющие фибриллярную надмолекулярную структуру, характеризуются лучшим комплексом физико-механич. свойств, чем соответствующие полимеры, обладающие глобулярной

надмолекулярной структурой. Так, для П. марки Ф-1 (мол. масса 28 000) глобулярной структуры характерны: темп-ра размг. 270 °C, прочность при растяжении неориентированной пленки 64 Mn/m^2 (640 $кгс/см^2$), относительное удлинение 10—20%; для П. фибриллярной структуры: темп-ра размг. 290 °C, прочность при растяжении 74 Mn/m^2 (740 $кгс/см^2$), относительное удлинение 80%, ударная вязкость 30 $кдж/м^2$, или $кгс·см/см^2$.

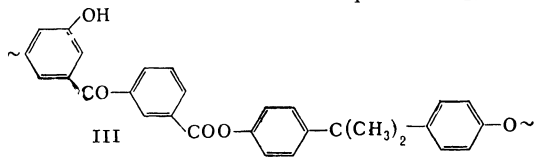
Свойства смешанных П. зависят не только от строения исходных веществ, но и от их соотношения. Так, темп-ра размягчения смешанных П. диана, адипиновой и терефталевой к-т с увеличением содержания терефталевой к-ты повышается от ~60 °C до ~350 °C. В ряду смешанных П. резорцина, диана и терефталевой к-ты наибольшей эластичностью (относительное удлинение пленки 60%) обладает П., содержащий 60% (молярная концентрация) резорцина.

При применении для синтеза П. соединений, содержащих хромофорные группы (например, П, где R = м-, n- $COCl$; о-, n-ОН; диоксиантрахиноне; 7,8-диокси-5,6-фталихинолина) можно получить окрашенные П. различных заданных оттенков, характеризующиеся высокой стойкостью окраски к действию света.



В ряду смешанных П. на основе бесцветных и содержащих хромофорные группы мономеров интенсивность поглощения полимеров в видимой области спектра изменяется пропорционально изменению содержания в них окрашенного компонента. Таким смешанным П. свойственна достаточно высокая интенсивность окраски даже при сравнительно небольшом содержании окрашенного компонента (0,05—0,1 $моль$).

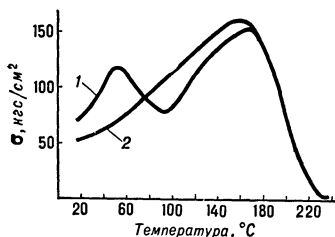
П. обладают высокой светостойкостью, к-рая может быть дополнительно увеличена посредством включения в полимерную цепь небольших количеств серы или фосфора [при использовании для синтеза, наряду с обычными мономерами, таких соединений, как фенолсульфоталеин, дихлорангидрид окиси бис-(n-карбоксифенил)метилфосфина и др.], а также осуществления перегруппировки Фриса, приводящей к возникновению в полимерной цепи фрагментов строения III:



Для ряда П. определены константы α и K в урнни Марка — Хувинка: $[\eta] = KM^\alpha$. Напр., для П. марок Ф-2, Ф-1, изотфталевой к-ты и фенолфлуорена, синтезированных высокотемпературной поликонденсацией, α и K составляют соответственно: 0,696 и $2,421 \cdot 10^{-4}$; 0,53 и $16,70 \cdot 10^{-4}$; 0,495 и $23,05 \cdot 10^{-4}$ (тетрахлорэтан, 25 °C) и 0,596 и $6,357 \cdot 10^{-4}$; 0,400 и $48,4 \cdot 10^{-4}$; 0,407 и $50,24 \cdot 10^{-4}$ (тетрагидрофуран, 25 °C). Для П. марки Д-1, синтезированных методами высокотемпературной и межфазной поликонденсации, α и K равны соответственно: 0,605 и $9,44 \cdot 10^{-4}$; 0,745 и $2,04 \cdot 10^{-4}$ (тетрахлорэтан, 25 °C).

П. обладают пленко- и волокнообразующими свойствами. Прочность при растяжении неориентированных пленок П. составляет 60—100 Mn/m^2 (600—1000 $кгс/см^2$); ее можно увеличить до 150—200 Mn/m^2 (1500—2000 $кгс/см^2$) путем ориентации пленок в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Ценное свойство пленок П. — способность сохранять хорошие механич. показатели при повышенных темп-рах и после длительного нагревания. Так, прочность пленки П. марки Ф-2 при 180 °C составляет свыше 50% от ее прочности

при 20 °С; прочность при растяжении пленки П. терефталевой к-ты и фенолфтлуорена при комнатной тем-ре равна 84 Мн/м² (840 кгс/см²), при 300 °С — 44 Мн/м² (440 кгс/см²). Прочность пленок смешанного П. диана с терефталевой и изофталевой к-тами не изменяется после нагревания в течение 1000 ч при 180 °С.



Зависимость напряжения сжатия от тем-ры (скорость нагрева 4 °С/мин), для полиарилатов дихлордиана и терефталевой к-ты, полученных акцепторно-каталитич. полиэтерификацией в дихлорэтаноле при 30 °С (1) и высокотемпературной полиэтерификацией в α-хлорнафталине при 220 °С (2). 1 кгс/см² ≈ 0,1 Мн/м².

Тангенс угла диэлектрич. потерь П. марок Ф-1 и Ф-2 в интервале тем-р от -60 до +250 °С при частоте 10 кГц составляет (5-8)·10⁻³, уд. объемное электрич. сопротивление при 200 °С 10¹³-10¹⁴ ом·см. Следовательно, по диэлектрич. свойствам и теплоустойчивости П. превосходят полиэтилентерефталат и поликарбонат диана.

П. ароматич. дикарбоновых к-т свойственна высокая термостойкость. Согласно данным термогравиметрич. анализа, П. терефталевой к-ты и диана, фенолфталеина, фенолантраона или фенолфтлуорена начинают разлагаться в инертной атмосфере при ~350-360 °С (скорость повышения тем-ры 5 °С/мин). П., содержащие 1,2- и 1,7-дифенилкарбонановые фрагменты в цепи, начинают разлагаться при 400-410 °С. Как и др. свойства, термостойкость П. зависит от степени кристалличности (зависимость носит сугубо кинетич. характер). Потери массы высококристаллич. П. терефталевой к-ты и гидрохинона обнаруживаются лишь при 440 °С (термогравиметрич. анализ в атмосфере гелия). Высококристаллич. поли-(*n*-оксибензоат), получаемый из *n*-оксибензойной к-ты и известный под названием «эконол», по термостойкости превосходит полиимиды и пирроны. В изотермич. условиях потери массы для этого П. (порошкообразного) составляют (в %/ч): 0,06 (316 °С), 0,1 (343 °С), 0,5 (400 °С), 3,0 (455 °С). Тем-ра длительной работоспособности эконола на воздухе 315 °С.

П. устойчивы к длительному воздействию разб. водных р-ров минеральных и органич. к-т, нек-рых окислителей, петролейного эфира, бензина, керосина и не стойки к действию р-ров щелочей, конц. H₂SO₄, аммиака, диметилацетамида, диметилформамида. Высококристаллич. поли-(*n*-оксибензоат) устойчив также к действию углеводородов, хлоруглеводородов, спиртов, простых и сложных эфиров, кетонов, фенолов; он слегка набухает после нагревания при 320 °С в течение 24 ч в хлорированном дифениле (своле) и разрушается при нагревании под действием конц. H₂SO₄ и конц. щелочи.

При нагревании с органич. к-тами, гидроксилсодержащими соединениями, эфирами П. способны к обменным деструктивным реакциям алкоголиза, ацидолиза, эфиролиза.

При нагревании в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса или под действием УФ-излучения П. претерпевают перегруппировку Фриса. Линейные термопластичные П. способны переходить в трехмерное состояние при взаимодействии с формальдегидом или новолаком. Терморезистивные П., содержащие в макромолекуле реакционноспособные группы (напр., гидроксильную, двойную связь), способны к различным химич. превращениям по этим группам.

Акцепторно-каталитич. полиэтерификацией на основе *o,o'*-дизамещенных двухатомных фенолов впервые по-

лучены нового типа стереорегулярные поликонденсационные П., представляющие собой полимерные конформеры (поворотные изомеры). Соотношение таких изомеров в молекулах П., зависящее от природы реакционной среды и третичного амина, влияет на физико-механич. свойства П. Кривые релаксации напряжения, измеренной на блочных образцах этих П., имеют не один, а два максимума и, соответственно, два участка быстрого уменьшения напряжения (см. рис.).

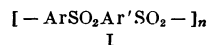
Переработка и применение. П. можно перерабатывать литьем под давлением (марки Д-4, Д-4С, Ф-1), литьевым и компрессионным прессованием (марки Ф-2 и Д-9 — на основе фенолфтлуорена). Растворимые П., прежде всего кардового типа, можно перерабатывать из р-ров в пленки и волокна. Кардовые П. хорошо совмещаются с нек-рыми гетероцепными полимерами. Изделия из практически неплавкого поли-(*n*-оксибензоата) формуют спеканием порошкообразного полимера при 425-450 °С и давления 35-140 Мн/м² (350-1400 кгс/см²). Его подвергают также горячей (адиабатической) ковке. При этом заготовку нагревают до 150 °С и проковывают в течение 6-10 сек с общим расходом механич. энергии 1400-14 000 ккал; выделяющегося тепла достаточно для поддержания необходимой тем-ры. П. можно напылять газопламенным, а эконол и плазменным (в атмосфере гелия) методами.

П. находят применение как конструкционные изделия, антифрикционные самосмазывающиеся пластмассы (при наполнении графитом, дисульфидом молибдена, нитридом бора, фторопластами), в виде пленок, фильтрующих материалов Петрянова и др.

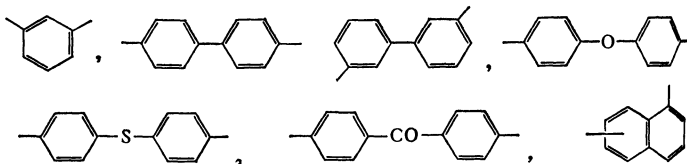
Лит.: Коршак В. В., Виноградова С. В., Полиарилаты, М., 1964; их же, Polyesters, N. Y.—L. [a. o.], 1965; их же, Неравновесная поликонденсация, М., 1972; Коршак В. В., Термостойкие полимеры, М., 1969, с. 132; Аскадский А. А., Физико-химия полиарилатов, М., 1968; Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Усп. химии, 42, № 7, (1973); Морган П. У., Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, пер. с англ., Л., 1970; Виноградова С. В., в кн.: Технология пластических масс, под ред. В. В. Коршак, М., 1972, с. 408; Korshak V. V. [a. o.], J. Polymer Sci., 10B, 429 (1972). С. В. Виноградова.

ПОЛИАРИЛЕНАЛКИЛЕНА — см. Полиалкиленарилена.

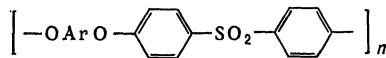
ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОНЫ [poly(arylene sulfones), Polyarylene sulfone, polyarylenesulfones] — полимеры общей ф-лы:



где Ar и Ar' — ариленовые группы (одинаковые или различные), напр.:



К П. также относят полиэфирсульфоны общей ф-лы:

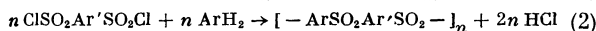
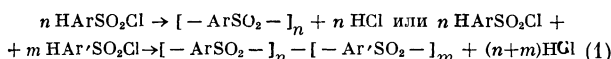


где Ar = или (X=O, S, CH₂,

C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, C(C₆H₅)₂, C(CH₃)(C₆H₅) и др.)

Получение. Полиариленсульфоны (П) получают поликонденсацией по реакции Фриделя — Крафтса ароматич. моносulfонилхлоридов (1) и

ароматич. дисульфонилхлоридов с ароматич. углеводородами (2):



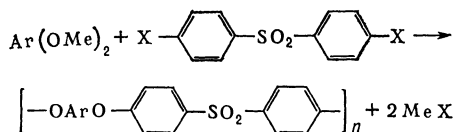
Реакцию проводят в расплаве при 230—320 °С, а также в р-ре сероуглерода, нитробензола или хлорированного дифенила при 45, 120—140 и 160 °С соответственно. Наиболее эффективные катализаторы — FeCl₃, SbCl₅, InCl₃. В присутствии каталитических количеств (до 4%) этих веществ реакция протекает количественно.

Мономеры, содержащие электрооакцепторные мостиковые группы, напр. —SO₂— или —CO—, а также мономеры, у к-рых обе сульфонилхлоридные группы находятся в одном фениленовом кольце, не образуют полимеров высокой мол. массы. При поликонденсации моносульфонилхлоридов присоединение протекает исключительно в *пара*-положение (>99%, по данным ЯМР). Поликонденсация дисульфонилхлоридов с ароматич. углеводородами, не содержащими электрооакцепторных групп, дает смесь (80 : 20) *пара*- и *орто*-замещенных структур. Снижение способности ароматич. кольца после присоединения группы —SO₂— к дальнейшему замещению приводит к образованию практически линейных П., однако с увеличением мол. массы полимера возможно сульфонирование и основной цепи, причем вторично замещаются преимущественно *орто*-замещенные фенильные кольца. Содержание разветвленных звеньев достигает 1,6%.

Побочные реакции: поликонденсация ароматич. циклов под действием к-т Льюиса (напр., FeCl₃) и окислителя с образованием полифениленовых блоков (см. *Полифенилены*), ответственных за темную окраску П.; десульфонирующее, также приводящее к полифениленовым цепям.

Последняя реакция сводится к минимуму при разбавлении сульфонилхлорида растворителем, а также в присутствии меди или нек-рых ее солей и катализируется следами Al или Fe.

Полиэфирсульфоны (II) получают поликонденсацией щелочных солей дифенолов с ароматич. дигалогенидами, в к-рых атомы галогена активированы электрооакцепторной группой —SO₂—:



где Me = Na, K или Cs; X = F, Cl или Br.

Процесс проводят в апротонных биполярных растворителях (наилучшие — диметилсульфоксид и тетраметилсульфон) при 130—140 °С в отсутствие катализатора. Реакция протекает быстро и практически не сопровождается побочными процессами. Реакционная способность фенолятов возрастает с увеличением основности фенолов. Фторпроизводные дигалогениды активнее хлорпроизводных, а цезиевые и калиевые соли дифенолов активнее натриевых. Наличие примесей воды и др. нуклеофилов (напр., спиртов) приводит к уменьшению мол. массы П. Применение меди, ее оксидов или солей как катализатора ускоряет реакцию; использование этих соединений необходимо при поликонденсации сильноокислых фенолов. При наличии следов щелочи происходят гидролиз дигалогенида и расщепление полимерной цепи по кислородному мостику.

Этим методом можно получить также I (Ar = Ar' = n, n'-дифениленоксид), однако более низкой мол.

массы, чем при поликонденсации по Фриделю — Крафтсу.

Свойства. П. — твердые, в основном аморфные термопласты белого цвета. Темп-ры стеклования П. до 250 °С (табл. 1). В зависимости от метода получения мол. масса П. может изменяться от 3 до 230 тыс. При приведенной вязкости 1%-ного р-ра П. в диметилформамиде, большей 0,4 дл/г, темп-ра стеклования П. не зависит от их мол. массы.

Таблица 1. Температуры стеклования полиариленсульфонов

Полиариленсульфоны	Температура стеклования, °С
	250
	240
	(375-410)*
	210 (310)*
	205
	235
	X = CH ₂ 180 C(CH ₃) ₂ 195 C(CF ₃) ₂ 205 (255)* C(CH ₃)(C ₆ H ₅) 200 C(C ₆ H ₅) ₂ 230
	205
	250
	O 180
	CO 205
	S 175
	SO ₂ 245

* Кристаллизуется, в скобках приведена темп-ра плавления кристаллич. фазы.

П. нерастворимы в воде и простых органич. растворителях; растворяются в полярных ароматич. и хлорированных углеводородах и апротонных биполярных растворителях; устойчивы к действию щелочей, сильных минеральных к-т и р-ров минеральных солей, растворимы в конц. H₂SO₄, к-рая, однако, сульфuriрует и расщепляет цепь П.

П. стабильны при нагревании на воздухе до 400 °С (II не изменяются при многократном плавлении при 300—400 °С). Быстрое разложение начинается при 460—500 °С как на воздухе, так и в аргоне, и в вакууме. При этом прежде всего выделяется SO₂ и образуется полифениленовая цепь. При наличии в цепи групп —NH₂ возможно их отщепление или разрыв по C—C связи между алифатич. мостиком и фениленовым циклом. Дальнейший распад протекает по связям C—O—C с образованием полифенолов сложного строения. П., содержащие в цепи мостики —O— и —SO₂—,

Таблица 2. Механические и теплофизические свойства полиариленсульфонов зарубежных марок

Свойства	Арилон	Поли-сульфон	Астрел 360
Плотность, г/см ³	1,14	1,24	1,36
Показатель преломления n_D^{20}	—	1,633	—
Прочность, Мн/м ² (кгс/см ²) при растяжении	52,5(525)	71,5(715)	91(910)
при изгибе	77(770)	108(1080)	120(1200)
Модуль упругости, Мн/м ² (кгс/см ²) при растяжении	2·10 ¹² (2·10 ¹²)	2,5·10 ¹² (2,5·10 ¹²)	2,6·10 ¹² (2,6·10 ¹²)
при изгибе	1,9·10 ¹² (1,9·10 ¹²)	2,7·10 ¹² (2,7·10 ¹²)	2,8·10 ¹² (2,8·10 ¹²)
Относительное удлинение, %	—	50—100	10
Ударная вязкость по Изоду с надрезом (23 °С), кдж/м ² , или кгс·см/см	—	—	—
надрез 1/4 ч. бруска	24,4	3,0	10—20*
надрез 1/8 ч. бруска	24,4	4,0	—
Деформационная теплоустойчивость (нагрузка 1,85 Мн/м ² , или 18,5 кгс/см ²), °С	149	174	275
Твердость по Роквеллу, шкала R	117	120	—
Коэфф. трения по стали	—	0,4	—
по полимеру	—	0,67	—
Теплопроводность, вт/(м·К) [кал/(см·сек·°С)]	—	4,5[0,24]	—
Усадка при формовании, мм/мм	0,007	0,007	0,008
Водопоглощение при 23 °С за 24 ч, %	—	0,22	1,8

* Без надреза.

Таблица 3. Диэлектрические свойства полиариленсульфонов зарубежных марок

	Поли-сульфон	Вис-S-полиэфир	Астрел 360
Диэлектрич. проницаемость при 60 гц и 23 °С	3,14	3,92	3,94
при 60 гц и 150 °С	2,98	3,45	—
при 1 Мгц и 23 °С	3,10	3,62	—
Уд. объемное электрич. сопротивление, ом·см	—	—	—
23 °С	9,1·10 ¹⁴	8,9·10 ¹⁶	3,2·10 ¹⁶
50 °С	2,2·10 ¹⁴	3,1·10 ¹⁶	—
225 °С	—	1,3·10 ¹²	—
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 60 гц и 23 °С	0,0003	0,00092	—
при 60 гц и 225 °С	—	0,0204	—
при 1 Мгц и 23 °С	0,0034	0,0257	—
Диэлектрич. прочность, кв/м, или в/мм	425	—	14000

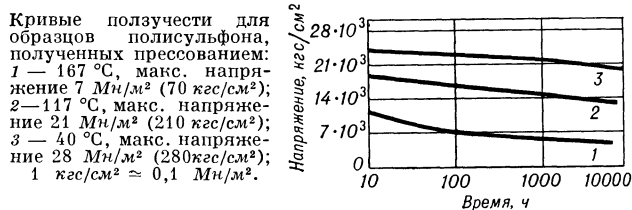
более термостабильны, чем П., содержащие лишь мостики —SO₂—.

Физич. и электрич. свойства П. очень незначительно изменяются в широком интервале темп-р. Так, свойства П, применяемого в пром-сти под названием «полисульфон» (Ar = n, n'-дифенилендиметилметан, мол. м. 25—60 тыс.), не изменяются в интервале от —100 до 175 °С, а также при длительном нагревании при 140 °С на свету. В табл. 2 приведены нек-рые свойства выпускаемых в США самозатухающих П. марок «полисульфон», «астрел 360» и «арилон» (последний относится к группе полиэфирсульфонов; точная ф-ла и метод получения его не раскрыты).

Полисульфон и арилон по механич. свойствам близки поликарбонатам, однако значительно менее склонны к ползучести (см. рисунок). П.— хорошие диэлектрики (табл. 3).

Астрел 360 (видимо, I, Ar = n, n'-дифенилен, Ar' = n-дифениленоксид; получен по Фриделю —Крафтсу) можно эксплуатировать кратковременно при 350 °С и длительно при 260 °С [при 280 °С модуль упругости при сжатии 900 Мн/м² (9000 кгс/см²) и при изгибе 1700 Мн/м² (17 000 кгс/см²)].

Полисульфон, армированный ~30% короткорезаного стекловолокна, имеет модуль упругости при растяжении 7600 Мн/м² (76 000 кгс/см²), относительное удлинение 2%, плотность 1,4 г/см³.



Переработка и применение. Все П. можно перерабатывать прессованием (200 °С для полисульфона, 360—380 °С для астрела), *литьем под давлением* (темп-ра расплава 345—400 °С, 230—330 °С и 360—440 °С, темп-ра формы 100 °С, 80—100 °С и 230—260 °С соответственно для полисульфона, ариллона и астрела 360) и *экструзией* (315—370 °С и вплоть до 410 °С при экструзии тонких пленок из полисульфона). Волокна и пленки формуют также из р-ров в хлороформе. Промышленные марки П. выпускают в виде прозрачных бесцветных или окрашенных гранул.

Полисульфон применяют обычно без добавления модификаторов и пластификаторов для изготовления конструкционных деталей (для автомобилей, станков, бытовых машин и т. п.), электротехнич. изделий, а также изделий для упаковки пищевых продуктов, металлизированных матриц для типографских клише, плит и труб, для приготовления клеев и лаков, связующих в производстве стеклопластиков. Из ариллона изготовляют корпуса электрохимич. батарей спутников, трубопроводы для пищевой пром-сти, соединительную арматуру конструкционных деталей, листы, трубы, защитные шлемы.

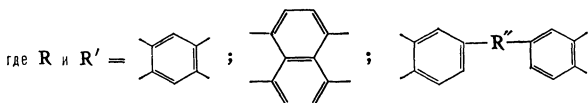
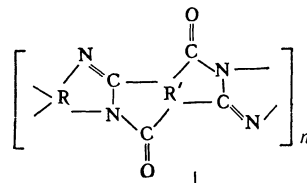
Астрел 360 рекомендуют для изготовления электротехнич. изделий (катушки, выключатели, переключатели и др.), а его модификацию астрел 380 — для получения пленок, волокон, клеев, лаков и покрытий.

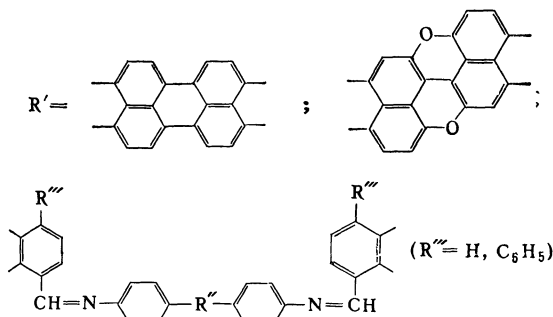
Полисульфон выпускают в пром-сти США с 1965 (в 1967 5000 т, в 1970 ок. 6500 т).

Lum.: Johnson R. N. [a.o.], J. Polymer Sci., pt A-1, 5, № 9, 2375 (1967); Ли Г., Стоффилд, Невилл К., Новые линейные полимеры, пер. с англ., М., 1972; Rose J. V., Chem. Ind., № 15, 461 (1968); Jones J. I., J. Macromol. Sci., C, 2, № 2, 319 (1968); Goethals E. J., Macromol. Chem., 109, 132 (1967); Новые поликонденсационные полимеры, под ред. З. А. Роговина и П. М. Валецкого, М., 1969; Vugelt E., Walton R. K., Machine design, 37, № 17, 195 (1965); Лапшин В. В., Пласт. массы, № 9, 74 (1972); Newton A., Rose J., Polymer, 13, 465 (1972).

А. Н. Зеленецкий.

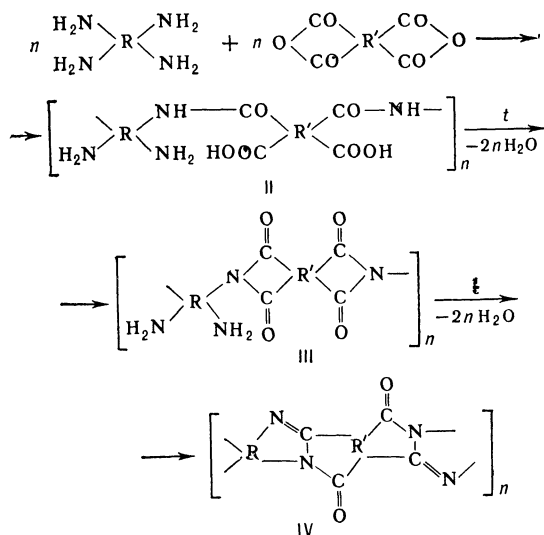
ПОЛИ(АРОИЛЕН-*бис*-БЕНЗИМИДАЗОЛЫ) [poly(aroylene-bis-benzimidazoles), Polyaroylene-bis-benzimidazole, polyaroylene-bis-benzimidazoles] — полимеры общей ф-лы I.

(R''=O, CH₂, SO₂, C=O или отсутствует)



Наиболее подробно изучены полибензимидазопирролоны, или пирроны (содержат в макромолекулах орто, орто-радикалы R и R'), и поли(нафтоилен-бис-бензимидазолы).

Получение. П. получают обычно полициклоконденсацией диангидридов ароматич. тетракарбонных к-т с ароматич. тетрааминами в одну или несколько стадий. В ходе реакции последовательно образуются полиаминоамидокислота (II), полиаминоимид (III) и П. (IV):



Основная побочная реакция — взаимодействие свободного диангидрида с аминогруппами макроцепей П, что приводит к образованию шитых структур. Для предотвращения сшивания используют мономеры с двумя активными функциональными группами (напр., 2,5-дикарбометокситерефталойлхлорид, 3,3'-динитро-4,4'-диаминодифенилоксид, диацетильные производные тетрааминов); две др. функциональные группы, необходимые для циклизации в П., генерируются при химич. обработке П или активируются при проведении второй стадии реакции в более жестких условиях. В присутствии акцепторов HCl, напр. третичных аминов, вместо свободных оснований тетрааминов можно использовать их солянокислые соли.

При проведении полициклоконденсации в две стадии на первой синтезируют П. Реакцию проводят при темп-рах от -30 до 85°C в сухих диметилформамиде, диметилсульфоксиде, диметилацетамиде или N-метилпирролидоне в инертной атмосфере в течение 2—10 ч при эквимолекулярном соотношении реагентов или небольшом избытке диангидрида (общая концентрация мономеров 4—15%). Мол. масса П возрастает при введении в реакционный р-р неорганич. солей, напр. LiCl.

Вторую стадию проводят в изделиях нагреванием до 250 — 400°C на воздухе или в вакууме (10^{-3} — 10^{-5} мм рт. ст.; 1 мм рт. ст. = $133,322$ н/м²). Скорость реакции снижается по мере увеличения жесткости цепей, из-за чего при получении полибензимидазопирролонов степень циклизации составляет только 60—80%. Степень циклизации поли(нафтоилен-бис-бензимидазолов) достигает 100% благодаря тому, что шестичленный гетероцикл образуется легче, чем, например, пятичленный; к тому же их молекулярная масса увеличивается вследствие поликонденсации по концевым группам.

Одностадийный метод (без выделения II) применяют гл. обр. для получения П. на основе шестичленных диангидридов (напр., диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбонной к-ты). Реакцию проводят в полифосфорной к-те при 180 — 230°C и эквимолекулярном соотношении исходных веществ (инертная атмосфера, 8—12 ч). П. после выделения нагревают при 250 — 350°C в вакууме.

П. можно получать термич. обработкой солей типа $[(H_2N)_2R(NH_2)_2 \cdot (ROOC)_2R'(COO)_2]$; горячим прессованием эквимолекулярных смесей мономеров при 450°C и давлении 28 Мн/м² (280 кгс/см²); проведением реакции в расплаве мономеров (300°C) или в р-ре кипящего пиридина либо диметилового эфира диэтиленгликоля (230 — 300°C).

Свойства. П. на основе шестичленных диангидридов — твердые неплавкие полимеры лестничной структуры. Они глубоко окрашены, поскольку являются аналогами индантиреновых красителей; растворимы в конц. к-тах (серной, полифосфорной, метилсерной). В разб. р-рах макромолекулы П. ведут себя как гибкие спирали с относительно свободным вращением вокруг простых связей. П. из диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбонной к-ты и 3,3'-диаминобензидина имеют мол. массу 100—170 тыс. ($[\eta] = 2,7$ — $5,5$ дл/г, H₂SO₄, 25°C).

Полибензимидазопирролоны, как правило, неплавки и нерастворимы, однако П., макромолекулы к-рых содержат объемные боковые заместители, растворимы в конц. к-тах и амидных растворителях.

П. стабильны к термоокислительной деструкции до 450 — 570°C . Для полибензимидазопирролонов, независимо от структуры, максимальные скорости выделения H₂O, CO и HCN наблюдаются при 390 , 550 и 730°C соответственно. При нагревании до 900°C в инертной атмосфере или в вакууме (в динамич. условиях) П. теряют в массе 10—30%.

В изотермич. условиях (400°C) П. на основе нафталин-1,4,5,8-тетракарбонной к-ты не изменяются в течение 7 ч. Волокна из таких П. можно длительно эксплуатировать при темп-рах до 370°C ; после нагревания при 800°C в течение 1 мин их прочность при растяжении уменьшается на 50%. Прочность при растяжении стеклопластиков с такими П. в качестве связующего после 200 ч нагревания на воздухе при 230 , 260 , 290 и 315°C составляет соответственно 97, 85, 55 и 15% от исходной; после нагревания 200 ч в инертной атмосфере при 315°C прочность уменьшается на 5—7%. Прочность при растяжении пленок из поли(нафтоилен-бис-бензимидазолов) при 20°C составляет 110 — 140 Мн/м² (1100 — 1400 кгс/см²), модуль упругости при растяжении $(4$ — $6) \cdot 10^3$ Мн/м², или $(4$ — $6) \cdot 10^4$ кгс/см², при 200°C соответственно 80 Мн/м² (800 кгс/см²) и $4 \cdot 10^3$ Мн/м² ($4 \cdot 10^4$ кгс/см²); относительное удлинение 3 и 7% при 20 и 200°C соответственно. Прочность и гибкость волокон из П. невелики; так, прочность при растяжении волокон 32 — 40 гс/текс ($3,5$ — $4,5$ г/денье), относительное удлинение 3—8%.

Прочность при сжатии пенопластов (плотность $0,48$ г/см³) из полибензимидазопирролона на основе

диангирида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой к-ты и 3,3'-диаминобензидина составляет 16 Mn/m^2 (160 $кгс/см^2$) при 20 °С и 10 Mn/m^2 (100 $кгс/см^2$) при 370 °С. Прочность при растяжении стеклопластиков на основе указанного П. 3,5·10² Mn/m^2 (3,5·10³ $кгс/см^2$) при 20 °С; модуль упругости при растяжении 2,8·10⁴ Mn/m^2 (2,8·10⁵ $кгс/см^2$) при 20 °С; прочность при изгибе 600 Mn/m^2 (6000 $кгс/см^2$) при 20 °С, 500 Mn/m^2 (5000 $кгс/см^2$) при 300 °С; прочность на сдвиг между слоями 10 Mn/m^2 (100 $кгс/см^2$) при 20 °С. Для прессовочных изделий прочность при изгибе 90 Mn/m^2 (900 $кгс/см^2$) при 20 °С; 80 Mn/m^2 (800 $кгс/см^2$) при 260 °С.

П. — абляционностойкие полимеры; они длительно противостоят потоку нагретого (425 °С) воздуха со скоростью 300 $м/сек$.

П. на основе диангидридов пиромеллитовой и 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой к-т — хорошие диэлектрики; уд. объемное электрич. сопротивление 10²—10⁶ $Гом·м$ (10¹³—10¹⁷ $ом·см$), электрич. прочность при 25 °С 10⁸ $в/м$ (10⁶ $в/см$), при 300 °С 10⁷ $в/м$ (10⁵ $в/см$), диэлектрич. проницаемость 2,3—3,2, фотопроводимость в области длин волн 200—1300 $нм$ при 25 и 300 °С соответственно 10⁻¹³ и 10⁻⁸—10⁻¹⁰ $сим/м$ (10⁻¹⁵ и 10⁻¹⁰—10⁻¹² $ом^{-1}·см^{-1}$). П. на основе нафталин- или перилентетракарбонowych к-т и 3,3'-диаминобензидина проявляют полупроводниковые свойства: энергия активации проводимости 0,3—0,5 эв, уд. проводимость 10⁻²—10⁻⁴ $сим/м$ (10⁻⁴—10⁻⁶ $ом^{-1}·см^{-1}$).

Облучение пленок полибензимидазопирролонов электронами с энергией 3 $Меэ$ и суммарной дозой 21 000 $Мрад$ (мощность дозы 5500 $Мрад/ч$) повышает их прочность при растяжении на 13%, а облучение суммарной дозой 58 000 $Мрад$ снижает ее только на 10%.

Полиаминоамидокислоты имеют мол. массу 7—20 тыс. ($[\eta] = 0,6 - 1,5 дл/г$, в диметилформамиде, 25 °С). Они растворимы в амидных растворителях, а также в хлороформах, крезолах и др.

Лит.: Усп. хим., 40, № 3, 513 (1971); J. Polymer Sci., A-1, 10, № 9, 2727 (1972); Л и Г., Стофф и Д., Невилл К., Новые линейные полимеры, пер. с англ., М., 1972.

В. И. Западинский.

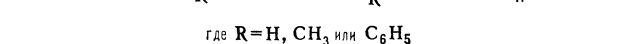
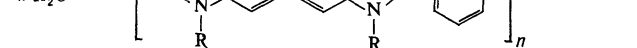
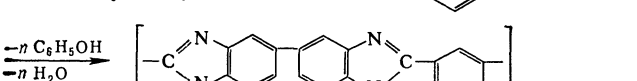
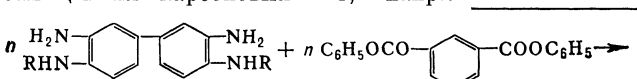
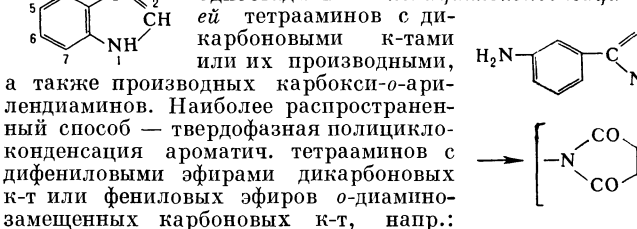
ПОЛИАЦЕНАФИЛЕН — см. Аценафтилена полимеры.

ПОЛИАЦЕТАЛЬДЕГИД — см. Ацетальдегида полимеры.

ПОЛИАЦЕТИЛЕН — см. Ацетилен полимеры.

ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛЫ (polybenzimidazoles, Polybenzimidazole, polybenzimidazoles) — полимеры, содержащие в основной цепи макромолекулы бензимидазольные циклы.

Получение. П. получают гл. обр. одностадийной полициклоконденсацией тетрааминов с дикарбонowymi к-тами или их производными, а также производных карбокси-*о*-ариленидиаминов. Наиболее распространенный способ — твердофазная полициклоконденсация ароматич. тетрааминов с дифениловыми эфирами дикарбонowych к-т или фениловых эфиров *о*-диаминозамещенных карбоновых к-т, напр.:



Реакцию проводят в инертной атмосфере при 220—280 °С (1—2 ч) и затем в вакууме (10⁻¹—10⁻⁶ $мм рт. ст.$; 1 $мм рт. ст.$ = 133,322 $н/м^2$) при постепенном повышении темп-ры до 300—400 °С (~6—10 ч).

Известны и др. методы синтеза П., из к-рых наиболее интересны следующие:

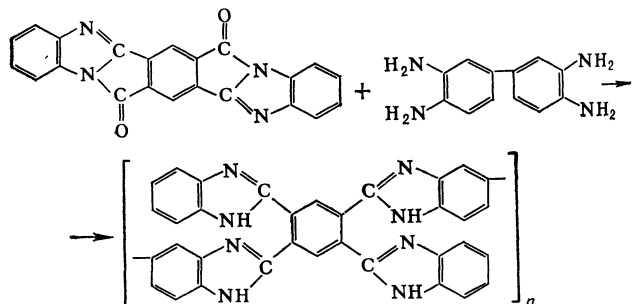
1. Полициклоконденсация тетрааминов (в виде хлоргидратов) с дикарбонowymi к-тами или их производными (сложными эфирами, амидами, нитрилами) в р-ре полифосфорной к-ты. Реакцию проводят при длительном нагревании (100—200 °С) в инертной атмосфере. Полимер осаждают, выливая реакционный р-р в воду.

2. Полициклоконденсация дииминоэфиров с тетрааминами или их хлоргидратами в диметилацетамиде при 100—165 °С с последующим прогревом образующегося П. в вакууме при 250 °С.

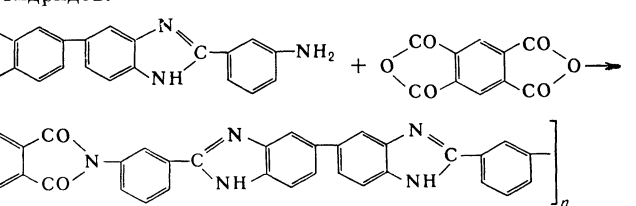
3. Полициклоконденсация тетрааминов с *n*-диацетилбензолом сначала в расплаве в инертной атмосфере при 250 °С, а затем в вакууме при 300 °С для превращения образующегося полибензимидазолина в П. с выделением СН₄.

4. Полициклоконденсация амидов, напр. 3-амино-4-анилинобензамида, способных к образованию растворимых и плавких до 350 °С П., в расплаве или в р-ре при 150—300 °С.

5. Взаимодействие бис-бензоилбензимидазолов с тетрааминами в р-ре полифосфорной к-ты при 140—200 °С с последующим прогреванием П. в вакууме при 200—300 °С. Этим способом можно получить П., содержащие также боковые бензимидазольные заместители:



П., содержащие в цепи различные функциональные группы, синтезируют поликонденсацией мономеров, имеющих в молекуле бензимидазольный цикл. Полиимиды, содержащие бензимидазольные циклы, получают, напр., из соответствующих диаминов и диангидридов:



Трехмерные П. получают из полифункциональных мономеров, напр. при взаимодействии тетрааминов с фениловыми эфирами три- и тетрафункциональных карбоновых к-т или путем сшивания линейных П., напр. при обработке р-ра П. формальдегидом с последующим прогревом полимера в твердом состоянии в вакууме.

Свойства. Большинство П. — бесцветные полимеры. Однако П. с явно выраженной системой сопряжения в цепи — продукты темного (вплоть до черного) цвета. П. могут иметь кристаллическое или аморфное строе-

ние. Так, П. на основе диаминобензидина и терефталевой к-ты — кристаллич. полимер, а соответствующий П. на основе изофталеовой к-ты — аморфный. П. могут кристаллизоваться под влиянием растворителей, способных, по-видимому, образовывать с П. кристалло-сольваты. Для поли-2,2'-(*m*-фенилен)-5,5'-добензимидазола известны K и α в ур-нии Марка — Хувинка: $[\eta] = KM^a$, равные $1,73 \cdot 10^{-3}$ и $0,63$ соответственно (диметилацетамид, 30°C).

Все линейные П. растворимы в конц. H_2SO_4 . Многие П. растворимы также в HCOOH , диметилсульфоксиде, диметилацетамиде, диметилформамиде и др., причем добавление солей, напр. LiCl , в амидные растворители повышает их растворяющую способность. Ароматич. П. с мостиковыми связями между фенильными ядрами $[-(\text{CH}_2)_n-]$, $[-\text{O}-]$, $[-\text{S}-]$, $[-\text{SO}_2-]$, $[-\text{PO}(\text{CH}_3)-]$, силоксановые) или с боковыми метильными, фенильными, бензимидазольными заместителями в цепи, а также смешанные П. и П., содержащие др. функциональные связи, напр. полиамидобензимидазолы, как правило, хорошо растворимы в диметилсульфоксиде, диметилацетамиде. Полностью ароматич. П. на основе тетрааминобензола или диаминобензидина и терефталевой или нек-рых др. к-т практически нерастворимы в органич. растворителях. Растворимость П. резко уменьшается вследствие нарушения линейности П., к-рое может произойти, напр., при нетщательном удалении воздуха в процессе их синтеза.

П. — термостойкие полимеры (таблица). Замена водорода в имидазольном цикле на фенил практически не снижает термостойкости П., однако заметно уменьшает их теплостойкость.

Наилучшими прочностными показателями обладают П. на основе алифатич. полиметиленовых дикарбоновых к-т, напр. себациновой к-ты, затем следуют П., содержащие между бензольными ядрами мостиковые группы, например кислородные, и, наконец, ароматические П.

П. характеризуются высокой гидролитич. устойчивостью, обусловленной стойкостью самого бензимидазольного цикла. Так, поли-2,2'-(*m*-фенилен)-5,5'-добензимидазол не изменяется при кипячении в 70%-ной H_2SO_4 или 25%-ном р-ре NaOH в течение 10 ч. Начальная прочность на сдвиг клеевых соединений, выполненных внахлестку при помощи клея на основе П., сравнима с прочностью эпоксифенольных клеев. При повышенных темп-рах клеи из П. превосходят по прочности эпоксифенольные, однако при длительном воздействии высоких температур прочность клеевого шва уменьшается, особенно при склеивании металлов, содержащих железо, вследствие термоокислительной деструкции П. Так, при нагревании в течение 100 ч при 300°C прочность клеевого шва уменьшается в 2 раза. Клеи стабилизируют тиоарсенатом мышьяка.

Стеклопластики со связующим на основе П. характеризуются высокой прочностью при статич. изгибе, к-рая, однако, заметно уменьшается после длительной выдержки при повышенных темп-рах, что обусловлено как термоокислительной деструкцией, так и низкой плотностью П. из-за образования летучих веществ при отверждении. По термостабильности стеклопластики на основе П. превосходят стеклопластики на основе фенольного связующего, но уступают стеклопластиковым с полиимидным связующим. Электрич. свойства стеклопластиков на основе П. почти не изменяются при высоких темп-рах (напр., при повышении темп-ры от 24°C до 315°C диэлектрич. проницаемость изменяется от 4,90 до 4,77 при $9,375 \text{ Мгц}$).

Эластичность пленок из П., содержащих полиметиленовые участки в цепи, не изменяется при минусовых темп-рах. Прочность при растяжении изотропной пленки из поли-2,2'-(октаметилен)-5,5'-добензимидазола со-

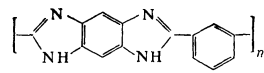
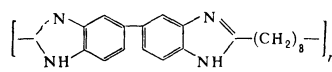
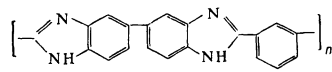
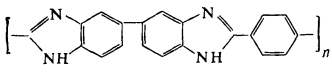
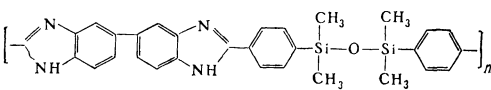
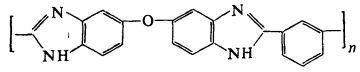
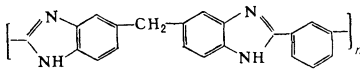
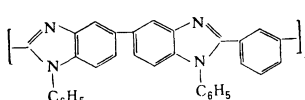
ставляет $120-130 \text{ Мн/м}^2$ ($1200-1300 \text{ кгс/см}^2$), относительное удлинение $18-20\%$. После ориентации прочность пленок возрастает до 500 Мн/м^2 (5000 кгс/см^2); пленки характеризуются хорошими диэлектрич. свойствами (тангенс угла диэлектрич. потерь при $5 \cdot 10^5 \text{ гц}$ 0,003; уд. объемное электрич. сопротивление $10^{16} \text{ ом} \cdot \text{см}$; электрич. прочность 200 кв/мм).

Прочность термостойких волокон из поли-2,2'-(*m*-фенилен)-5,5'-добензимидазола составляет $52,3 \text{ гс/текс}$ ($5,81 \text{ г/денье}$), удлинение при разрыве 20% . После нагревания на воздухе до 450°C прочность снижается до 9 гс/текс (до 1 г/денье). Волокно обладает высокой огнестойкостью. Ткани из этого волокна впитывают около 15% влаги, удобны в носке и стойки к истиранию.

Применение. П. используют для изготовления клеев, лаков, пленок, волокон, связующих для стеклопластиков, абляционной теплозащиты, антифрикционных материалов и др. Для указанных целей используют гл. обр. поли-2,2'-(*m*-фенилен)-5,5'-добензимидазол.

Стеклопластики на основе П. используются для изготовления деталей ракет и самолетов; ткани из полибензимидазольного волокна — для изготовления летных и др. специальных костюмов, наспинных ранцев, привязных ремней для летчиков, надувных спасательных жилетов.

Свойства нек-рых полибензимидазолов

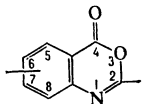
Полибензимидазол	Приведенная вязкость, $\text{дл}/2$	Темп-ра размягчения, $^\circ\text{C}$	Темп-ра начала разложения на воздухе, $^\circ\text{C}$
	1,10	—	500—600
	14,0	470 (с разлож.)	300—400
	3,34	—	~500
	1,00	—	~500
	0,49	420—450*	>450
	1,26	~390	~500
	2,50	~490	490
	0,86	~300	~500

* Темп-ра плавления.

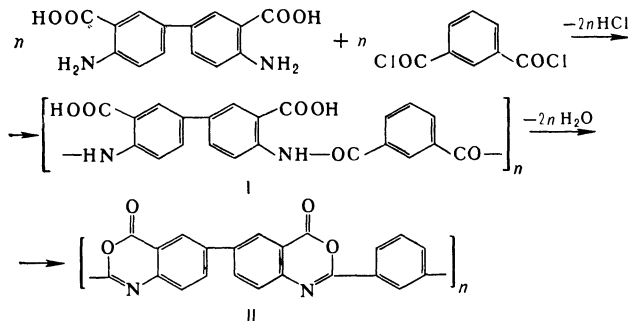
Для абляционной теплозащиты космич. кораблей используют композиции на основе поли-2,2'-(*m*-фенилен)-5,5'-добензимидазола, а также сшитых П., получаемых введением в мономерную систему для синтеза указанного П. сшивающих агентов (трифенилового эфира тримезиновой к-ты или полифункционального амина, образующегося при низкотемпературном окислении диаминобензидина). В последнем случае композиция обладает лучшей абляционной стойкостью. Для получения термостойких антифрикционных материалов (АСП-пластиков) применяют П. в смеси с наполнителем, гл. обр. сульфидом молибдена. Связующие для стеклопластиков и клеи на основе поли-2,2'-(*m*-фенилен)-5,5'-добензимидазола выпускаются в США под названием *И м и д а й т*.

Лит.: Коршак В. В., Термостойкие полимеры, М., 1969; Кардаш И. Е., Телешов Э. Н., Синтез, свойства и применение высокотермостойких гетероциклических полимеров, М., 1971; Ли Г., Стоффи Д., Невилл К., Новые линейные полимеры, пер. с англ., М., 1972; Коршак В. В., Тепляков М. М., J. Macromol. Sci. (Revs.), C5, № 2, 409 (1971); Singleton R. W., Appl. Polymer Symposia, № 9, 133 (1969); Helminiak T. E., Benner C. L., Gibbs W. E., Polymer Preprints, 11, № 1, 291 (1970). М. М. Тепляков.

ПОЛИБЕНЗОКСАЗИНОНЫ (polybenzoxazinones, Polybenzoxazinone, polybenzoxazinones) — линейные полимеры, содержащие в основной цепи макромолекулы бензоксазиноновые циклы:



Получение. П. получают полициклоконденсацией ароматич. дикарбоновых к-т или их производных (хлорангидридов, амидов, сложных эфиров, нитрилов) и ароматич. дикарбоксидаминов или их хлоргидратов, содержащих карбоксильные группы в *орто*-положении к аминогруппам, в две стадии, напр.:



Первую стадию — синтез полиамидокислот (I) — проводят в р-ре соединений амидного типа (напр., в *N*-метилпирролидоне, *N*-метилкапролактаме, гексаметилафосфортриамиде) с добавкой LiCl в течение 2—3 ч при 20—40 °С или в полифосфорной к-те; в этом случае ступенчато повышается темп-ра от 60 до 140—160 °С и реакционная смесь выдерживается при последней 4—5 ч. Соотношение исходных веществ эквимолярное. Значения логарифмич. приведенной вязкости $\eta_{\text{лог}}$ полиамидокислот, полученных обоими методами, составляют 1,50 и 2,60 (в конц. H₂SO₄) соответственно.

Низкотемпературной поликонденсацией хлорангидридов дикарбоновых и 2,4-диаминобензойной к-т в диметилацетамиде при 0 °С и концентрации исходных веществ 1 моль/л синтезируются полиамидокислоты [выход 90%, приведенная вязкость $\eta_{\text{пр}}$ 1,4 дл/г (в конц. H₂SO₄)], из к-рых можно получить бесцветные, прозрачные пленки с прочностью при растяжении 85—

110 Мн/м² (850—1100 кгс/см²) и относительным удлинением 15—19%.

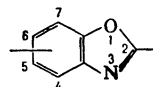
Вторую стадию — синтез П. (II) — проводят путем нагревания полиамидокислот в различных условиях: 1) в вакууме при 180—360 °С в течение нескольких часов, 2) в присутствии химич. агентов, напр. смеси пиридина и уксусного ангидрида, при комнатной темп-ре и кратковременном нагревании при 130—180 °С, 3) в полифосфорной к-те при 220—250 °С в течение 1—3 ч.

Свойства. П. — термостойкие неплавкие и нерастворимые в воде и обычных органич. растворителях полимеры. По данным динамич. термогравиметрич. анализа, потери в массе П. в инертной атмосфере и на воздухе начинаются при 550 и 450 °С соответственно; потери в массе П. на основе дикарбоксибензидина и хлорангидрида изофталевой к-ты, нагретого до 900 °С в инертной атмосфере и на воздухе, составляют 24 и 30% соответственно. П. растворимы с разложением только в конц. H₂SO₄ и дымящей HNO₃; при комнатной темп-ре устойчивы к действию 10%-ного р-ра NaOH и 3%-ной H₂SO₄.

Полиамидокислоты — твердые вещества белого цвета, растворимые в *N*-метилпирролидоне и др. растворителях амидного типа с добавкой LiCl. Из р-ра в *N*-метилпирролидоне полиамидокислоты I образуют прозрачные прочные пленки. В отличие от полиамидокислот, получаемых при поликонденсации ангидридов тетракарбоновых к-т и диаминов (см. Полиимиды), I — гидролитически устойчивые соединения.

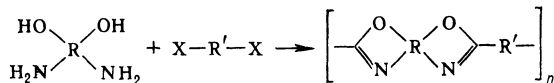
Лит.: Коршак В. В., Термостойкие полимеры, М., 1969; Кудрявцев Г. И. [и др.], Высокомолекулярная химия, 10Б, 295 (1968); Ли Г., Стоффи Д., Невилл К., Новые линейные полимеры, пер. с англ., М., 1972. Я. С. Выгодский.

ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛЫ (polybenzoxazoles, Polybenzoxazole, polybenzoxazoles) — полимеры, содержащие в основной цепи макромолекулы бензоксазольные циклы



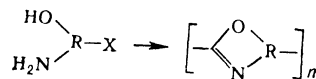
Получение. П. получают полициклоконденсацией в одну или две стадии:

1) ароматич. *бис*-(*о*-оксиаминов) и дикарбоновых к-т или их производных:



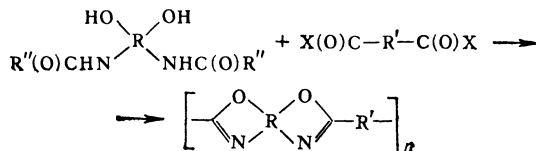
где R' — алифатич. или ароматич. радикал, X = C(O)OH, C(O)Hal, C(O)OR, C(NH)OR''' и др.; R'' — алкил или арил, R''' — алкил.

2) ароматич. *о*-аминооксикарбоновых к-т или их производных:



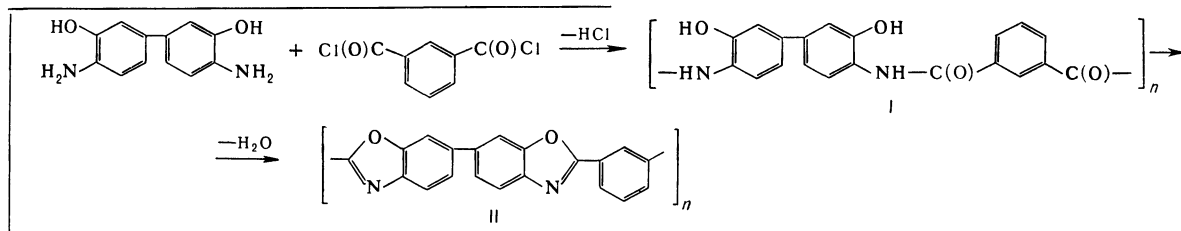
где X = C(O)OH, C(O)OC₆H₅, CN.

3) *бис*-(*о*-ациламинофенолов) и дикарбоновых к-т или их производных:

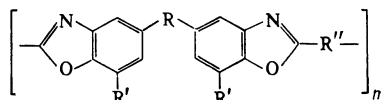


где R' — алифатич. или ароматич. радикал, R'' = H, алкил или арил, X = OH, OR''', OCOR''', NH₂, Hal; R''' — алкил или арил.

При полициклоконденсации в расплаве в одну стадию мономеры нагревают в инертной атмосфере сначала при $\sim 200^\circ\text{C}$, а затем при $\sim 400^\circ\text{C}$ (иногда в вакууме). Продолжительность реакции от нескольких ч до 2 сут.



Мол. масса (логарифмич. приведенная вязкость $\eta_{\text{лог}}$ до 1) П., как правило, ниже, чем у П., синтезированных др. способами. Получаемые П. обычно неплавки и нерастворимы, вследствие чего не пригодны к переработке; лишь полимеры, содержащие алифатич. группы в основной цепи, можно перерабатывать из расплава. Этим способом синтезирован также ряд растворимых в органич. растворителях П. строения:



$R = \text{C}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}_2, \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ и др.;

$R' = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}$; R'' — алифатич. или ароматич. радикал

обладающих низкой мол. массой (приведенная вязкость $\eta_{\text{пр}} = 0,1-0,4 \text{ дл/г}$).

Полициклоконденсацию в полифосфорной к-те осуществляют также в одну стадию путем нагревания, напр., дихлоргидрата ароматич. бис-(*o*-оксиамины) с дикарбоновой к-той в течение 2—8 ч при 200°C (в случае ароматич. к-т) и при $100-120^\circ\text{C}$ (в случае алифатич. к-т). По этому способу получают П. высокой мол. массы ($\eta_{\text{лог}} \geq 2$), однако также практически не пригодные для переработки.

При синтезе П. в две стадии вначале проводят низкотемпературную ($0-20^\circ\text{C}$) поликонденсацию, напр. 3,3'-диоксибензидина с дихлорангидридом изофталевой к-ты в р-ре (напр., в *N,N*-диметилацетамиде, *N*-ме-

тилпирролидоне). В результате (за 1—2 ч) образуются поли-*o*-оксиамиды (I), к-рые на второй стадии подвергают циклодегидратации при $200-400^\circ\text{C}$ с целью получения П. (II):

Свойства. П. — как правило, кристаллич. полимеры. Плотность ароматич. П. $1,35-1,40 \text{ г/см}^3$ (20°C). Большинство ароматич. П. растворимо в конц. H_2SO_4 и не растворимо в органич. растворителях. П., содержащие алифатич. группы в цепи, растворимы также в *m*-крезоле и муравьиной к-те. П. обладают яркой люминесценцией; *p*-ры их в конц. серной и полифосфорной к-тах флуоресцируют.

Ароматич. П. устойчивы при нагревании на воздухе (по данным термогравиметрич. анализа, нагревание со скоростью $\sim 7^\circ\text{C/мин}$) до $\sim 450^\circ\text{C}$, в вакууме — до $\sim 500^\circ\text{C}$. П. с алифатич. группами в цепи заметно разлагаются на воздухе уже при 300°C . Термостойкость ароматич. П. практически не зависит от положения (2,5 или 2,6) бензоксазольной группировки в макромолекуле и от наличия в цепи фенолиновых циклов. Ароматич. П., содержащие в основной цепи атомы $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ или группы $-\text{SO}_2-$, имеют более высокие начальные скорости деструкции, а П., содержащие SO_2 -группу, — несколько более низкие темп-ры начала деструкции.

П. характеризуются довольно высокой гидролитич. стойкостью; напр., пленка полимера II выдерживает кипячение в 10%-ных водных р-рах H_2SO_4 и NaOH в течение 4,5 ч. По гидролитич. стабильности П. заметно уступают полибензимидазолам.

Полиоксиамиды (промежуточные продукты поликонденсации) — линейные высокомолекулярные, как правило, аморфные полимеры, растворимые в амидных растворителях, диметилсульфоксиде, водных р-рах щелочей, конц. H_2SO_4 . Полиоксиамиды, содержащие

Свойства пленок из некоторых полиоксиамидов $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—HN} \quad \text{NH—C(O)—R'—C(O)—} \end{array} \right]_n$ и полибензоксазолов $\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array} \text{—R'—} \right]_n$

R	R'	Полиоксиамиды			Полибензоксазолы						
		логарифмич. приведенная вязкость	прочность* при растяжении, Mn/м^2	относительное удлинение, %	прочность* при растяжении, Mn/м^2			относительное удлинение, %			температура*** стеклования, $^\circ\text{C}$
					20 $^\circ\text{C}$	300 $^\circ\text{C}$	400 $^\circ\text{C}$	20 $^\circ\text{C}$	300 $^\circ\text{C}$	400 $^\circ\text{C}$	
		1,7	165	32	170	90	40	7	9	150	425
		1,1	160	50	160	47	17	8	30	100	370
		1,3	145	65	120	40	—	25	135	—	285
		0,8	110	90	110	3	—	50	230	—	240
		1,0	120	13	120	50	16	12	8	100	—

* $1 \text{ Mn/м}^2 \approx 10 \text{ кгс/см}^2$. ** По данным термомеханич. исследования.

в цепи гетероатомы или группы, повышающие ее гибкость (напр., O, S, SO₂), могут растворяться также в *m*-крезоле, тетраметилсульфоне и др. При создании полибензоксазольной структуры прочность полиоксимидамидных пленок практически не меняется, уменьшается относительное удлинение, модуль упругости [напр., с 5900 *Мн/м²* (59 000 *кгс/см²*) для I до 3100 *Мн/м²* (31 000 *кгс/см²*) для II] и, как правило, плотность (см. табл.). Прочность при растяжении и относительное удлинение не меняются после нагревания пленки полимера II на воздухе при 400 °С в течение 3 ч, при 300 °С в течение суток, при 400 °С в вакууме в течение более 200 ч.

Уд. объемное электрич. сопротивление пленки из полимера II 10¹⁴ *ом·см* (250 °С), тангенс угла диэлектрич. потерь и диэлектрич. проницаемость соответственно 0,0025 и 3,5 (20 °С, 400—5000 *гц*), электрич. прочность ~24 *кв/мм* (500 °С).

Волокно из II характеризуется след. показателями:

Прочность, <i>гс/текст</i>	30—50
Относительное удлинение, %	1—18
Начальный модуль, <i>Мн/м²</i> (<i>кгс/мм²</i>)	15000—17000 (1500—1700)

Сохранение прочности, % к исходному значению

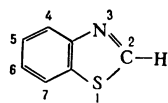
при 300 °С	до 80
при 400 °С	30
после нагревания при 300 °С в течение 48 ч	80

Волокно не претерпевает усадки после нагревания при 300 °С в течение 48 ч и при 400 °С в течение 2,5 ч.

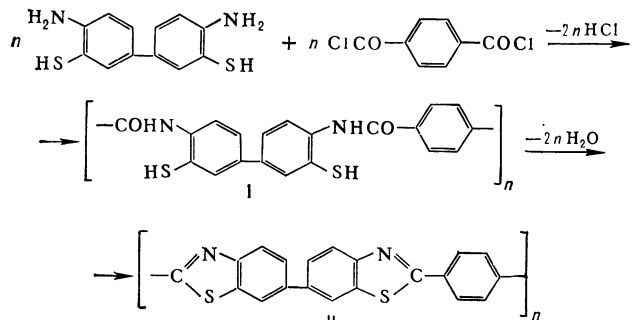
Лит.: Кардаш И. Е., Телешев Э. Н., Синтез, свойства и применение высокотермостойких гетероциклических полимеров, М., 1971.

В. С. Якубович.

ПОЛИБЕНЗТИАЗОЛЫ (polybenzothiazoles, Polybenzthiazole, polybenzthiazoles) — полимеры, содержащие в основной цепи макромолекулы бензтиазольные циклы:



Получение. II. получают след. основными методами: 1. Двухстадийной полициклоконденсацией *o,o'*-димеркаптодиаминов или их хлоргидратов с хлорангидами дикарбоновых к-т, напр.:



На первой стадии обычно осуществляют поликонденсацию в *p*-ре в амидных растворителях, напр. в диметилацетамиде, при темп-ре ниже 20 °С в сухой инертной атмосфере. Амидный растворитель служит одновременно акцептором выделяющегося HCl. Продукт реакции (преполимер) — полимеркаптоамид (I). Можно осуществлять также межфазную поликонденсацию, используя в качестве акцептора HCl щелочь или Na₂S. В этом случае продуктом реакции является полиаминоэфир.

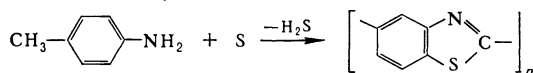
Вторую стадию — полициклизацию преполимеров с образованием II (II) — проводят в твердой фазе при 150—300 °С в инертной атмосфере или в вакууме.

2. Одностадийной полициклоконденсацией хлоргидратов *o,o'*-димеркаптодиаминов с дикарбоновыми к-тами или их производными, а также аминотеркаптобензойных к-т или их производных (сложных эфиров, амидов, нитрилов, а также солей, напр. хлоргидратов, фосфатов, сульфатов, цинковых солей). Реакцию проводят в полифосфорной к-те при длительном нагревании (100—200 °С) в инертной атмосфере. Полимер осаждают, выливая реакционный *p*-р в воду.

При использовании в качестве кислотных компонентов дифениловых эфиров или иминоэфиров дикарбоновых к-т реакцию можно осуществлять соответственно в *p*-ре кипящего дитиланилина (215 °С) с последующим нагреванием образовавшегося продукта при 400 °С или в диметилацетамиде при 100 °С с последующим нагреванием при 165 °С.

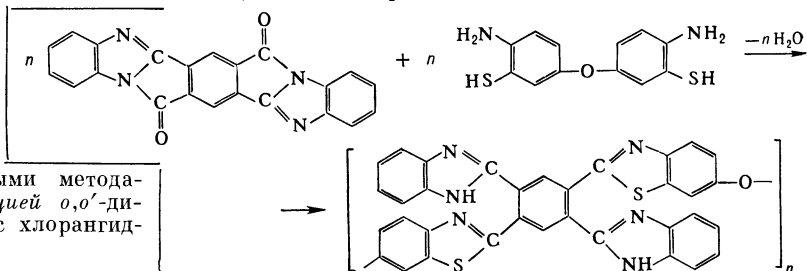
3. Полициклоконденсацией аминотеркаптобензойных к-т или их амидов, а также 2,2'-диметилтиазолиновых производных в расплаве в инертной атмосфере при постепенном повышении темп-ры до 300—400 °С или при кипячении в органич. растворителе (*m*-крезоле или диметилацетамиде).

4. При постепенном нагревании (до 200—260 °С) в инертной атмосфере метиламиноариленов, напр. *n*-толуидина, с серой



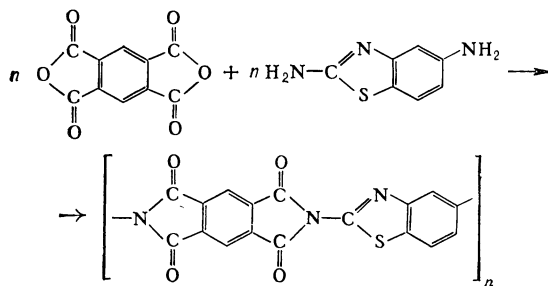
Процесс сопровождается побочными реакциями сшивания.

5. Взаимодействием терефталоилена-бис-(бензимидазола) с *o,o'*-димеркаптодиаминами:



Реакцию проводят в *p*-ре полифосфорной к-ты при 140—200 °С с последующим нагреванием образовавшихся полимеров в вакууме при 200—300 °С. В полученных II. содержатся боковые бензимидазольные циклы.

II., содержащие в цепи наряду с бензтиазольными циклами др. функциональные группы, получают из смеси соответствующих исходных компонентов, напр. из *o,o'*-димеркаптодиамина и диамина, или из мономеров, содержащих в молекулах бензтиазольные циклы, напр. при получении полиимидобензтиазолов из 2,5-диаминобензтиазола и пиромеллитового диангидрида:

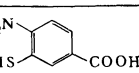
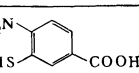
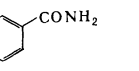
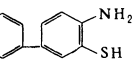
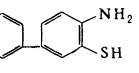
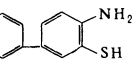
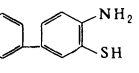
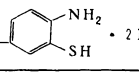
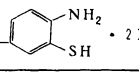


Свойства. П. — термостойкие полимеры от темно-желтого до коричневого цвета (в зависимости от строения и методов получения). Полностью ароматич. П. начинают разлагаться на воздухе при темп-рах выше 500 °С, П. на основе алифатич. к-т — при темп-рах выше 300 °С (см. табл.). Ароматич. П., за исключением П., содержащих в макромолекулах боковые бензимидазольные циклы, неплавки и не растворимы в органич. растворителях (растворимы лишь в полифосфорной и конц. серной к-тах).

П. с боковыми бензимидазольными циклами растворимы в диметилсульфоксиде и гексаметилфосфорамиде. П. на основе алифатических дикарбоновых кислот растворяются обычно в муравьиной кислоте, крезоле и растворителях амидного типа, например в диметилацетамиде. П. обладают высокой гидролитической устойчивостью. Например, вязкость поли-2,2'-(*n*-фенилен)-6,6'-добензтиазола после кипячения при 120 °С в течение 5 ч в 10 н. H₂SO₄ или 5 н. КОН снижается незначительно (напр., приведенная вязкость от 1,02 до 0,61 и 0,97 *дл/г* соответственно).

Применение. П. на основе алифатических дикарбоновых кислот можно рекомендовать для получения термостойких пленок. П. общей ф-лы I можно использовать в качестве абляционноустойкого материала. П. не обладают хорошими адгезионными свойствами; свойства стеклопластиков на их основе при темп-ре выше 360 °С неудовлетворительны. Из растворов полиамидобензтиазолов, полученных на основе 3,3'-димеркаптобензидина, *m*-фенилендиамин и изофталевои кислоты, можно формировать прочные эластичные пленки, стойкие к ультрафиолетовому излучению. Из некоторых полиамидобензтиазолов получены термостойкие волокна с прочностью 20 *гс/текс* (2,2 *г/денье*); из полиимидобензтиазолов, содержащих в цепи регулярно расположенные бензтиазольные и имидные участки, изготовлены термостойкие и стойкие к ультрафиолетовому излучению волокна с прочностью 42 *гс/текс* (4,7 *г/денье*).

Свойства некоторых полибензтиазолов

Аминогидрофенольный компонент	Кислотный компонент	Приведенная вязкость, <i>дл/г</i>	Темп-ра размягчения, °С	Темп-ра начала разложения на воздухе, °С (% летучих при нагревании в условиях ТГА)
	HCl · H ₂ N-  -COOH	2,03	>450	500
		0,31 1,33		600 550
	HOOC-(CH ₂) ₈ -COOH	0,31	~250	300
То же	 -C(CH ₂) ₈ - 	0,59		
То же	 -C ₆ H ₄ -O-C ₆ H ₄ -COOC ₆ H ₅	0,50	~300	538 (2,1); 593 (4,8)
	HOOC-  -COOH	0,43 0,47 1,51	>400 527* 910*	450 593 (8,3) 593 (0)

* Темп-ра стеклования.

Лит.: Коршак В. В., Термостойкие полимеры, М., 1969; Прогресс полимерной химии, 1968, под ред. В. В. Коршак, М., 1969, с. 198; Фрейзер А., Высокотермостойкие полимеры, пер. с англ., М., 1971; Korshak V. V., Terlyakov M. M., J. Macromol. Sci. (Revs.), C5, № 2, 409 (1971); Preston J. [a.o.], Appl. Polymer Symposia, № 9, 75, 145 (1969); Коршак В. В., Максимов А. Д., Итоги науки, сер. Химия, Химия и технология высококом. соед., 3, М., 1971, с. 60.

ПОЛИБИТНАЗОЛЫ — см. *Полиитиазолы*.

ПОЛИБУТАДИЕН — см. *Бутадиеновые полимеры, Бутадиеновые каучуки*.

ПОЛИБУТЕН — см. *Бутиеновые полимеры*.

ПОЛИВИНИЛАМИН (polyvinylamine, Polyvinylamin, polyvinylamine) — полимер общей ф-лы [—CH₂—CH—]_n.



Свойства. П. — гигроскопичный порошок белого цвета, хорошо растворимый в воде, метиловом, этиловом и бензиловом спиртах, а также в уксусной к-те. При хранении на воздухе он поглощает пары воды (до 40%) и углекислый газ (6%). Мол. масса П. 5000—100 000.

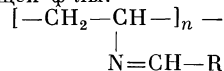
П. обладает хорошей адгезией к стеклу, фарфору, керамике и др. материалам. В результате нагревания он начинает при 140 °С постепенно желтеть, при 170—180 °С разлагаться с выделением аммиака (при этом размягченный полимер затвердевает и становится нерастворимым). Водные р-ры П., как и др. *полиэлектролитов*, показывают аномальную зависимость приведенной вязкости от концентрации р-ра, что свидетельствует о его значительной ионизации, обусловленной наличием групп —NH₂.

П. — слабое основание. Соли П. с HCl, HBr и HClO₄, получаемые сливанием водных или спиртовых р-ров П. и соответствующих к-т, — кристаллич. вещества белого цвета, хорошо растворимые в воде; проявляют свойства полиэлектролитов. Соль П. с HClO₄ в сухом состоянии при нагревании или ударе взрывается.

П. легко вступает во все реакции, свойственные первичным аминам: с алифатич. или ароматич. одноосновными к-тами образует поливинилалкил(арил)амиды, с двухосновными к-тами — поливинилалкил(арил)имиды (см. *Винилимидовые полимеры*); с ароматич. и гетероциклич. альдегидами — *полицифровые основания*.

Из П. и формальдегида в муравьиной к-те (реакция Эшвейлера — Кларка) синтезирован оли-*N*-диметиламин, из П. и галогеналкилов — поли-*N*-диалкилвиниламины.

Поли-*N*-бензиденвиниламин, поли-*N*-салицилиденвиниламин и поли-*N*-фурфурилиденвиниламин общей ф-лы:



порошкообразные полимеры белого цвета, растворимые в бензиловом спирте, диметилформамиде и уксусной к-те; темп-ра стеклования 60—80 °С, темп-ра текучести 180—200 °С. Для них характерны химич. св-ва низкомолекулярных азметиннов.

Поли-N-диметилвиниламин
 $[-CH_2-CH-]_n$ — порошкообразный полимер белого



цвета, хорошо растворимый в воде, низших спиртах, пиридине и уксусной к-те. Он близок по свойствам поливиниламину, но является более сильным основанием.

Получение. П. не может быть получен полимеризацией виниламина, т. к. последний в момент образования изомеризуется в этиленимин. Поэтому его синтезируют гл. обр. с помощью полимераналогичных превращений, напр. гидролизом поли-N-винилдигликолямида в водных р-рах минеральных или органич. к-т при нагревании до темп-ры кипения; сольволизом поли-N-винилфталимида гидразингидратом при темп-ре кипения и поли-N-винил-трет-бутилкарбамата хлористоводородной кислотой в среде ледяной уксусной кислоты при нагревании до 100 °С; обработкой полиакриламида в водном растворе щелочью и бромом при слабом нагревании.

Сополимеры виниламина с различными непредельными соединениями м. б. получены аналогичным образом из соответствующих сополимеров N-винилфталимида или N-винил-трет-бутилкарбамата. Напр., синтезированы сополимеры виниламина с виниловым спиртом и дивинилбензолом.

Применение. Полимеры и сополимеры виниламина могут представить интерес, напр., для получения растворимых полиэлектролитов, ионообменных смол, поверхностно-активных веществ, пленок и волокон, обладающих высокой реакционной способностью по NH_2 -группам, а также, возможно, и в синтезе лекарственных веществ.

Лит.: Николаев А. Ф., Бондаренко В. М., в кн.: Химические свойства и модификация полимеров. Сб. статей, М., 1964, с. 146; Николаев А. Ф., Бондаренко В. М., Высокомол. соед., 6, № 10, 1825 (1964); 7, № 12, 2105 (1965); 7, № 10, 1743 (1965); Sugiura M., Ochi M., Tani Y., J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 72, № 8, 1926 (1969); Ломако Л. А., Толмачев В. Н., Высокомол. соед., 13Б, 49 (1971); Николаев А. Ф., Терещенко Г. П., Бондаренко В. М., ЖПХ, 44, 1372 (1971); Guilbault L. J., Mirano M., Harwood H. J., J. Macromol. Sci.—Chem., A7, 1065 (1973).
 А. Ф. Николаев.

ПОЛИВИНИЛАНТРАЦЕНЫ — см. *Винилантрацена полимеры.*

ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛИ — см. *Ацетали поливинилового спирта.*

ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛЬНЫЕ ЛАКИ И ЭМАЛИ, поливинилацеталевые лаки и эмали (polyvinylacetal varnishes and enamels, Polyvinylazetallacke und Emaillen, vernis et émaux des acétals polyvinyliques) — лакокрасочные материалы на основе *ацеталей поливинилового спирта*, гл. обр. *поливинилформалея*, поливинилформальэтилаля и *поливинилбутиралея*. В состав пленкообразующих для поливинилформалевых и поливинилформальэтилалевых лаков, кроме соответствующего поливинилацетала, входит резольная феноло-формальдегидная смола. Растворителями при получении поливинилформалевых лаков служат фенол, ди- или трикрезол, разбавителями (40% в расчете на массу летучей части) — сольвент, ксилол. Содержание пленкообразующих в лаке составляет 15—16%, соотношение поливинилформаль: феноло-формальдегидная смола — 2 : 1 (по массе). Такие лаки выпускают в ряде стран: СССР — металвин (ВЛ-941), США — ф ор м е к с, ФРГ — ф ор м а д у р, Франция — ф ор м т е н а л ь.

Лаки на основе поливинилформальэтилаля (винифлекса) м. б. получены без применения токсичных и дефицитных фенолов. Напр., разработанный в СССР лак ВЛ-931 содержит в качестве растворителя этилцелозоль. Количество пленкообразующих в этих лаках

20—22%, соотношение растворитель : разбавитель (хлорбензол, ксилол) — 1 : 1.

Поливинилформалевый и поливинилформальэтилалевый лаки применяют гл. обр. в кабельной промышленности для электроизоляции (т. наз. эмалирования) проводов. Лаки имеют большую вязкость (до 800 *сек* по ВЗ-1). Поэтому их наносят на проволоку с помощью калибров, к-рые снимают избыток лака после прохождения проволоки через лаковую ванну; иногда для этой цели применяют фетровые обжимы. Отверждение покрытия происходит в печи (300—500 °С) в результате взаимодействия гидроксильных групп поливинилацетала с метилсольными группами феноло-формальдегидной смолы (отверждению предшествует улетучивание растворителей).

Поливинилацеталевая изоляция отличается высокой механич. и электр. прочностью, эластичностью. Она не разрушается при значительном растяжении провода; пробное напряжение провода диаметром 1 мм при толщине изоляции 0,06 мм составляет 3—5 *кг*. Благодаря этим достоинствам провода с поливинилацеталевой изоляцией получили массовое применение в производстве электр. двигателей, приборов и аппаратов. Предельно допустимая темп-ра длительной эксплуатации этих проводов 105 °С.

На основе поливинилформалея получают модифицированные лаки, к-рые, кроме феноло-формальдегидных смол, содержат изоцианаты, меламино-формальдегидные и эпоксидные смолы. Покрываю, образующиеся при нанесении таких лаков, отличаются повышенной стойкостью к действию фреонов (это позволяет использовать их при изоляции проводов для холодильных устройств), а также трансформаторного масла.

На основе поливинилбутиралея готовят различные лаки и эмали. Растворителями при их изготовлении служат смеси спиртов, альдегидов, кетонов и сложных эфиров; иногда в такие смеси добавляют в качестве разбавителей ароматич. углеводороды. Эмали, помимо пленкообразующих и растворителей, содержат пигменты (напр., алюминиевую пудру, красный железистый пигмент) и наполнители (напр., тальк). Для получения эластичного покрытия в состав лакокрасочной композиции добавляют пластификаторы — сложные эфиры (фталаты, фосфаты), касторовое масло и др. На окрашиваемую поверхность лаки и эмали наносят краскораспылителем, окунанием и др. методами (см. *Лакокрасочные покрытия*).

Поливинилбутиральные лаки и эмали широко применяют для изготовления бензо- и маслостойких и антикоррозионных покрытий по металлу. Напр., лак ВЛ-51 на основе поливинилбутиралея, крезоло-формальдегидной смолы и моноглицерида льняного масла применяют для антикоррозионной защиты металлич. деталей. Эмаль ВЛ-515 на основе поливинилбутиралея и крезоло-формальдегидной смолы, содержащую красный железистый пигмент и тальк, используют для защиты металлич. деталей от действия бензина, смазочных масел и горячей воды (90—95 °С). Для защиты цветных металлов (например, магния, алюминия) применяют эмаль ВЛ-725 на основе поливинилбутиралея, меламино-формальдегидной и невсыхающей алкидной смолы, пигментированную алюминиевой пудрой.

Поливинилбутираль применяют также для изготовления фосфатирующих *грунтовок*, к-рые наносят на сталь, цинк, алюминий, медь, олово, сплавы магния и др. В состав грунтовок входят р-р поливинилбутиралея, хроматы (напр., тетраоксихромат цинка) и фосфорная к-та. Фосфатирующие грунтовки поставляют обычно в виде двух компонентов, к-рые смешивают перед употреблением. Первый компонент (основа) содержит суспензию пигментов в р-ре поливинилбутиралея в органич. растворителях, второй (кислый разбавитель) — спир-

товой р-р ортофосфорной кислоты. Соотношение между основной и кислым разбавителем составляет от 4 : 1 (для черных металлов) до 10 : 1 (для цветных металлов). Жизнеспособность грунтов после добавления кислого разбавителя — от 4 до 24 ч (при темп-рах от -10 до 40 °С).

Лит.: Пэйн Г. Ф., Технология органических покрытий, пер. с англ., т. 1—2, Л., 1959—63; Ушаков С. Н., Поливиниловый спирт и его производные, т. 1—2, М.—Л., 1960; Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, М.—Л., 1964; Майофис И. М., Химия диэлектриков, М., 1970; Привезенцев В. А., Пешков И. Б., Обмоточные и монтажные провода, М., 1971. Е. С. Гуревич, И. М. Майофис.

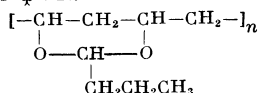
ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТ — см. *Винилацетата полимеры*.

ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНЫЕ КРАСКИ — см. *Эмульсионные краски*.

ПОЛИВИНИЛБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА — см. *Винилбензойной кислоты полимеры*.

ПОЛИВИНИЛБРОМИД — см. *Винилбромида полимеры*.

ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЬ [poly(vinyl butyral), Polyvinylbutyral, butyral polyvinylque] — карбоцепной полимер, ацеталь поливинилового спирта и масляного альдегида общей ф-лы:



Свойства. П. — аморфный полимер белого цвета. Степень полимеризации П. составляет обычно 500—1600. В макромолекулах технич. П. содержатся винилбутиральные (65—78%), винилспиртовые (32—19%) и винилацетатные (не более 3%) звенья. Нек-рые свойства технич. П. приведены ниже:

Плотность при 20° С, г/см ³	1,1
Показатель преломления n_D^{20}	1,485
Темп-ра стеклования, °С	57
Теплостойкость, °С	
по Вика	60—75
по Мартенсу	48—54
Уд. теплоемкость, кДж/(кг·К) [ккал/(кг·°С)]	1,67(0,4)
Темп-рный коэфф. линейного расширения, °С ⁻¹	9,2·10 ⁻⁵
Водопоглощение при 20 °С за 24 ч, %	0,4—3,0
Влагопроницаемость, кг/(м·сек·н/м ²)	2,5·10 ⁻¹⁴
г/(см·ч·мм рт. ст.)	1,2·10 ⁻⁷
Прочность, Мн/м ² (кгс/см ²)	
при растяжении	28,0—59,5 (280—595)
при статич. изгибе	80—140 (800—1400)
Модуль упругости при изгибе, Мн/м ² (кгс/см ²)	2000—2200 (20 000—22 000)
Ударная вязкость, кДж/м ² , или кгс·см/см ²	60—130
Относительное удлинение, %	15—25
Уд. электр. сопротивление	
поверхностное, Том(ом)	>100(>10 ¹⁴)
объемное, Том·м (ом·см)	>1(>10 ¹⁴)
Диэлектрич. проницаемость	
при 1 кГц	3,4
при 1 МГц	3,33
Тангенс угла диэлектрич. потерь	
при 1 кГц	0,007
при 1 МГц	0,024
Электрич. прочность, кВ/мм	16

П. растворим в спиртах, кетонах, сложных эфирах, хлорированных углеводородах, уксусной к-те, пиридине, в смесях растворителей (спирт — бензол, дихлорэтан — этанол, метиленхлорид — метанол и др.); не растворим в бензине, керосине, жирах, этиловом эфире. П. хорошо совмещается с пластификаторами (напр., с дибутилфталатом, дибутилсебацатом, трикрезилфосфатом), природными смолами (шеллаком, копалями), синтетич. смолами (феноло-, мочевино-, меламино-формальдегидными и алкидными). П. средней мол. массы совмещается с 16—18% пластификатора. П. обладает очень хорошими оптическими свойства-

ми (прозрачностью, бесцветностью, светостойкостью), высокой адгезией к углеродистой и нержавеющей стали, алюминию, цинку, кадмию, хрому, никелю, меди, оцинкованному железу, оксидированному алюминию и магнию, стеклу, дереву, бумаге, тканям и пластмассам.

Химич. свойства П. определяются наличием в его макромолекулах прежде всего гидроксильных групп. По этим группам П. может взаимодействовать с диизоцидами и диизоцианатами, с феноло- и мочевино-формальдегидными смолами, с многоосновными к-тами, солями меди, хроматами и бихроматами металлов и др. В результате образуются сшитые нерастворимые продукты. При обработке минеральными к-тами в жестких условиях (выше 100 °С) П. разлагается с выделением масляного альдегида. П. отличается высокой атмосферостойкостью, стойкостью к действию солнечного света, кислорода и озона, высокой устойчивостью при истирании. При нагревании выше 160 °С П. разлагается с выделением воды и масляного альдегида. Кислород воздуха способствует образованию гидроперекисей, выделению масляного альдегида и структурированию полимера. В П., подвергнутом термостарению, обнаружены группы >C—O—, >C=O и >C=C<. С появлением системы сопряженных связей связано окрашивание полимера. Для замедления термич. распада в П. вводят стабилизаторы, напр. азометины, фенолы, производные салициловой к-ты, амины.

Получение. Синтез П. может быть осуществлен любым из методов, используемых для получения поливинилацеталей (см. *Ацетали поливинилового спирта*). В пром-сти П. обычно получают конденсацией поливинилового спирта с масляным альдегидом в водной среде в присутствии соляной к-ты как катализатора и постепенном повышении темп-ры от 8 до 55 °С. Образующийся полимер выпадает из р-ра в виде мелкодисперсного порошка, к-рый тщательно отмывают водой от катализатора, нейтрализуют остаток к-ты небольшим количеством щелочи и сушат.

П. получают также обработкой масляным альдегидом поливинилацетата, растворенного в органич. растворителе, в присутствии катализатора (минеральной к-ты); образовавшийся полимер осаждают из р-ра водой. Описано омыление и одновременное ацетилирование масляным альдегидом дисперсий поливинилацетата в воде в присутствии минеральных к-т.

Содержание ацетатных групп в П. определяют методом щелочного омыления в спиртовом р-ре, бутиральных групп — оксиметрич. методом (взаимодействием с солянокислым гидроксилмином), а гидроксильных — ацетилированием в смеси уксусного ангидрида и пиридина или методом фталирования.

Применение и переработка. Промышленность выпускает П., различающиеся по содержанию бутиральных групп и мол. массе. П. в виде пластифицированных пленок применяют для изготовления безосколочных стекол триплекс, используемых в автомобиле- и самолетостроении (см. *Стекло многослойное*). Пленки получают экструзией полимера, предварительно пластифицированного дибутилсебацатом (16—18%) или триэтиленгликольди-2-этилбутиратом (28—30%). Полимер с пластификатором можно совмещать непосредственно в экструдере.

Реже получают пленку методом полива из р-ра П. с пластификатором в соответствующем растворителе (низшие спирты и др.).

В виде спиртовых р-ров П. применяют для изготовления клеев типа БФ; в состав этих клеев входит резольная феноло-формальдегидная смола (см. *Феноло-формальдегидные клеи*).

П. смешивают с нек-рыми синтетич. каучуками, напр. с полиизобутиленом, хлоропреновым или полиизопреновым каучуком, для получения композиций,

жает хрупкость и модуль упругости пленок, а также повышает их морозостойкость. Пластификаторов, способных придавать материалу все эти свойства одновременно, не существует. Поэтому в композицию для производства П. п. обычно вводят два или более различных пластификаторов.

В качестве стабилизаторов используют диатриевую соль этилендиаминуксусной к-ты, бутилгаллат, эпоксилированные масла, оловосодержащие соединения, стеараты Ca, Cd, Pb и др. При изготовлении П. п. для упаковки пищевых продуктов и медикаментов выбор пластификаторов и стабилизаторов строго ограничен требованиями санитарно-гигиенич. контроля.

Для окрашивания П. п. в сополимер вводят 0,1—0,2% (по массе) индигокармина (натриевая соль дисульфокислоты индиго), тартразина (натриевая соль производного сульфопенилазопиразона) и др. Для П. п. технич. назначения можно применять анилиновые и фталоцианиновые красители.

Ниже приведены типичные композиции для получения упаковочных П. п.: 1) сополимер (80% винилиденхлорида) — 93,5%, метилэтилглицолят — 2,5%, трет-бутилфенилаллилат — 2,5%, эпоксилированное соевое масло — 1,5%; 2) сополимер (75% винилиденхлорида) — 92%, тетраэтилпирофосфат — 0,3—1,75%, дибутилсебацат — 2—6%, дифенилмоноортоксилилфосфат — 2—4%.

П. п. получают экструзией с раздувом пленочного рукава (см. *Пленки полимерные*). Материал экструдирован через кольцевую щель головки при 150—180 °С в виде тонкостенной трубки, к-рую для предотвращения кристаллизации сополимера быстро охлаждают в ванне водой при 10—20 °С или водными растворами солей с темп-рой 2—7 °С. Затем трубку из аморфного сополимера раздувают воздухом под давлением 7 кг/м² (0,07 кгс/см²), что приводит к ориентации пленки в поперечном направлении. Образовавшийся пленочный рукав диаметром ок. 30 см растягивают в продольном направлении тянущими валками, складывают и наматывают в рулоны. Для предотвращения слипания пленочного рукава внутрь него иногда вводят эпоксилированное масло или этиленгликоль. Описанный способ производства дает возможность получить аморфную или частично кристаллич. П. п.

Для получения П. п. со значительной степенью кристалличности разработан след. процесс (рисунок). Экструдированную трубку зажимают в нескольких местах валками и при нагревании раздувают воздухом,

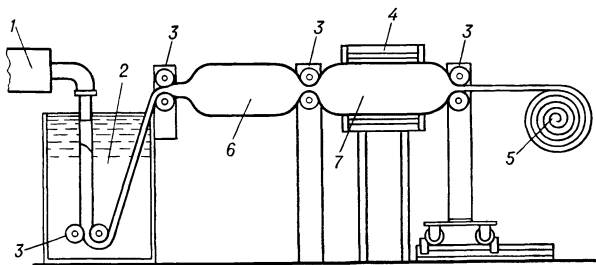


Схема установки для производства термостабилизированной поливинилиденхлоридной пленки: 1 — экструдер с кольцевой головкой; 2 — охлаждающая ванна; 3 — тянущие валки; 4 — туннельная печь; 5 — рулон пленки; 6, 7 — пленочные пузыри.

подаваемым на каждом участке отдельно специальными шпирцами (на рис. не показаны). После первого пленочного пузыря образуется П. п. такого же типа, как в предыдущем методе. Затем аморфная пленка в виде второго пленочного пузыря попадает в туннельную печь, где поддерживается оптимальная для кристаллизации темп-ра. Степень кристалличности П. п. зависит от продолжительности термообработки, к-рая в свою очередь

определяется длиной туннельной печи (скорость движения пленки в агрегате постоянна). Основные параметры процесса не отличаются от описанных выше, однако давление воздуха во втором пленочном пузыре ниже, чем в первом. Кроме того, частота вращения двух последних пар тянущих валков выше, чем двух первых, благодаря чему достигается ориентация пленки в продольном направлении и предотвращается ее усадка при нагревании в туннельной печи.

Аморфные П. п. подвергаются усадке, к-рая начинается при 50—60 °С и достигает максимума (70%) при 80 °С. Напряженне усадки при 80 °С составляет 1,3—1,5 Мн/м² (13—15 кгс/см²). Кристаллич. П. п. практически не усаживаются вплоть до темп-ры плавления (120 °С). Поэтому с увеличением степени кристалличности темп-ра, при к-рой достигается максимальная усадка, возрастает, в то время как значение максимальной усадки падает. Напр., при 100 °С усадка П. п. составляет 30%.

П. п. прочны, эластичны, мало проницаемы для паров и газов, практически не горючи. Они устойчивы к действию к-т и щелочей (кроме NH₄OH), спиртов, масел и большинства органич. растворителей (при комнатной темп-ре). С повышением темп-ры растворимость П. п. в органич. растворителях растет. Так, при 60 °С они растворимы в тетрагидрофуране и циклогексаноне, а при 100—110 °С также в хлорбензоле. П. п. прозрачны для УФ-излучения и видимого света. Ниже приведены нек-рые свойства П. п.:

Плотность, г/см ³	1,60—1,75
Прочность при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²)	40—100 (400—1000)
Относительное удлинение, %	35—100
Морозостойкость, °С	от -15 до -30
Водопоглощение за 24 ч, %	0,1—0,2
Показатель паропроницаемости за 48 ч, г/м ² (г/м ²)	2—4(0,02—0,04)
Коэфф. газопроницаемости, м ³ /(сек·н·м ²) [см ³ /(сек·кгс/см ²)]	(0,04—0,06)·10 ⁻²¹
по азоту	(0,4—0,6)·10 ⁻¹³
по кислороду	(0,12—0,14)·10 ⁻²¹
по углекислому газу	[(1,2—1,4)·10 ⁻¹³] (0,4—0,6)·10 ⁻²¹ [(4,0—6,0)·10 ⁻¹³]

Пром-сть выпускает также двухслойные (с целлофаном или алюминиевой фольгой) и трехслойные (с полиэтиленом и полиэтилентерефталатом) пленочные материалы, в к-рые входит П. п. Сополимер винилиденхлорида с винилхлоридом экструдирован на целлофан или алюминиевую фольгу через плоскостную головку, плотно прикатывают роликами и немедленно охлаждают. Кристаллизацию сополимера осуществляют при прогреве дублированного материала без вытяжки. Трехслойную пленку производят экструзией через трехщелевую головку.

П. п. хорошо свариваются при помощи токов высокой частоты и ультразвука. Пригодны также термоконтактная, термомпульсная и др. методы сварки, однако они дают худшие результаты (см. *Сварка*). В связи с узким интервалом между темп-рами размягчения и разложения сополимеров винилиденхлорида с винилхлоридом необходим тщательный контроль режима сварки.

Печатание на П. п. текстов и рисунков не вызывает затруднений. Наиболее экономичный способ полиграфич. оформления изделий из П. п. — флексографская печать с использованием высокопроизводительных ротационных машин. Для нанесения на П. п. художественных многоцветных рисунков применяют глубокую печать красками на летучих органич. растворителях (см. *Печать на полимерах*).

П. п. применяют гл. обр. в пищевой пром-сти в виде оболочек для колбас, а также для упаковки ветчины, сыра, хлебобулочных, кондитерских и др. изделий.

Мясные и рыбные колбасы упаковывают в рукавную пленку толщиной 0,04—0,05 мм. Усадку пленки осуществляют при нагревании до 80—100 °С в течение 2—5 сек (более термостойкую П. п. для усадочной упаковки не применяют). Минимальная кислородопроницаемость П. п. обеспечивает длительную защиту упакованных продуктов от окисления, а низкая паропроницаемость — от высыхания. Плотная усадочная упаковка придает товарам привлекательный внешний вид.

Для упаковки жиросодержащих продуктов рекомендуют применять пакеты из П. п., к-рые вкладывают в бумажную тару для защиты от УФ-излучения, вызывающего прогоркание жира.

П. п. и многослойные пленочные материалы на их основе применяют также для вакуумной упаковки пищевых продуктов сублимационной сушки, фармацевтич. препаратов, микробиологич. сред и др.

П. п. выпускаются за рубежом под след. фирменными названиями: с а р а н, к р а й о в а к S (США), в е с т а н (ФРГ), к у р е х а л о н (Япония) и др.

Промышленный выпуск П. п. был впервые осуществлен в США в 1939.

Лит.: Такахаши Г., Пленки из полимеров, пер. с япон., Л., 1971; Гордон Г. Я., Хлористый винилиден и его сополимеры, М., 1957; Гуль В. Е., Беляцкая О. Н., Пленочные полимерные материалы для упаковки пищевых продуктов, М., 1968; Encyclopedia of polymer science and technology, v. 2, N. Y.—[а. о.], 1965, v. 14, N. Y.—[а. о.], 1971, p. 540. Я. Г. Муравин, С. В. Генель.

ПОЛИВИНИЛИДЕНЦИАНИД — см. Винилиденцианида полимеры.

ПОЛИВИНИЛИМИДАЗОЛЫ — см. Винилимидазолов полимеры.

ПОЛИВИНИЛИМИДЫ — см. Винилимидов полимеры.

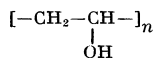
ПОЛИВИНИЛКАРБАЗОЛ — см. Винилкарбазола полимеры.

ПОЛИВИНИЛКЕТОНЫ — см. Винилкетонов полимеры.

ПОЛИВИНИЛНАФТАЛИН — см. Винилнафталина полимеры.

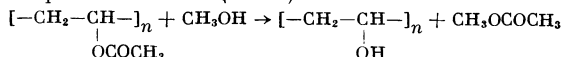
ПОЛИВИНИЛОВЫЕ ЭФИРЫ — см. Виниловых эфиров простых полимеры, Виниловых эфиров сложных полимеры.

ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ [poly(vinyl alcohol), Polyvinylalcohol, alcool polyvinylique] — полимер общей ф-лы



Получение. П. с. нельзя синтезировать полимеризацией винилового спирта, т. к. последний в момент получения изомеризуется в ацетальдегид или окис этилена.

Наиболее распространенный способ получения П. с.— гидролиз или алкоголиз полимеров сложных виниловых эфиров. В пром-сти П. с. получают алкоголизом, гл. обр. метанолизом, поливинилацетата (катализатор — к-та или щелочь):



В полученном П. с. обычно содержатся остаточные ацетатные группы, количество к-рых в зависимости от условий процесса может изменяться от 0,05 до 5,0% (по массе).

Алкоголиз — автокаталитич. реакция, абсолютная скорость ее увеличивается до степени превращения ок. 40%. Энергия активации щелочного алкоголиза 54,47 кдж/моль (13 ккал/моль), кислотного 55,3 кдж/моль (13,2 ккал/моль).

Обычно для осуществления алкоголиза используют 15—35%-ный метанольный р-р поливинилацетата и

10—20%-ный водный, водно-метанольный или метанольный р-р катализатора; реакционную смесь интенсивно перемешивают. Темп-ру реакции в зависимости от вида аппаратуры варьируют в пределах 30—60 °С. При омылении ок. 40% винилацетатных звеньев происходит переход полимера из растворимого в жидкой органич. среде в нерастворимое состояние («точка геля»). Для получения полимера в виде мелкодисперсного порошка или зерен используют аппараты с эффективными перемешивающими устройствами: реакторы емкостного типа с мешалками, шнековые агрегаты, аппараты с фрезерно-шестеренными или кулачковыми мешалками и др.

Так, технологич. схема процесса алкоголиза, осуществляемого по непрерывной схеме в двухшнековом горизонтальном агрегате, снабженном для обогрева водяной рубашкой, заключается в следующем: 25%-ный метанольный р-р поливинилацетата и 20%-ный водно-метанольный р-р NaOH (из расчета 20 моль щелочи на 100 моль винилацетатных звеньев) подаются на шнеки, вращающиеся навстречу друг другу. Темп-ра реакции 48 °С; время полного омыления поливинилацетата в П. с. 2,0—2,5 мин. Выходящий из агрегата продукт представляет собой суспензию П. с. (0,05—0,2% остаточных ацетатных групп) в маточном р-ре, к-рый состоит из метанола, метилацетата и ацетата натрия, образующегося вследствие омыления едким натром метилацетата. Суспензия поступает в центрифугу периодического, полунепрерывного или непрерывного действия либо в отжимной шнек. Отжатый от маточного р-ра П. с., содержащий 30—60% органич. летучих, сушат в различных сушильных устройствах при перемешивании (60—80 °С, атмосферное давление или вакуум 200—600 мм рт. ст., 1 мм рт. ст. = 133,322 н/м²). Готовый П. с., представляющий собой порошок или зерна размером 3—5 мм, содержит 5—8% ацетата натрия.

Для уменьшения содержания ацетата натрия П. с. перед сушкой промывают метанолом (или этанолом). Так, в результате последовательных трех промывок П. с. пятикратным (по массе) количеством метанола при 40 °С в течение 1 ч каждая количество ацетата натрия снижается от 7,0 до 0,4—0,5%. Др. способ уменьшения содержания ацетата натрия в П. с., используемый для получения его водных р-ров в тех производствах, в к-рых невозможно применение метанола или этанола, заключается в промывке готового высушенного П. с. холодной водой при комнатной темп-ре в течение 0,5—1,0 ч. Перед промывкой полимер должен быть подвергнут обработке с целью уменьшения степени набухания его в воде. Существует несколько способов такой обработки, из к-рых наиболее эффективны след.: 1) прогрев высушенного полимера в течение 2—4 ч при 100—120 °С; 2) обработка высушенного полимера острым паром с последующим досушиванием; 3) введение в отжатый от маточного р-ра П. с. 10—20% (от массы П. с.) воды (распылением при перемешивании сырого порошка, зерен) с последующей сушкой полимера при 120 °С.

При алкоголизе поливинилацетата в присутствии серной, соляной или хлорной к-т получают П. с. без примеси солей. Однако при применении серной к-ты некая часть гидроксильных групп П. с. взаимодействует с серной к-той с образованием кислых сернокислых эфиров, к-рые могут отщеплять H₂SO₄, способствующую деструкции П. с. При применении соляной к-ты образуются П. с., окрашенные в светло-желтый цвет. Применение хлорной к-ты затруднено в связи с ее взрывчатостью.

В зависимости от катализатора, использованного при омылении поливинилацетата, П. с. может содержать различные трудноудаляемые примеси. Принципиальный смысл всех операций по стабилизации П. с., полу-

ченного при омылении в присутствии к-т, сводится к нейтрализации содержащихся в нем (адсорбированных или химически связанных) кислотных групп путем введения перед отжимом в суспензию П. с. р-ров щелочи в количествах, необходимых для получения нейтральных или слабощелочных р-ров полимера. П. с., полученный при омылении в присутствии щелочи, содержит ацетат натрия, приводящий к окрашиванию полимера при прогреве; такой П. с. перед отжимом от маточного р-ра стабилизируют $Al_2(SO_4)_3$, вводя его в количествах, близких к стехиометрическим.

Методы получения сополимеров винилового спирта и винилацетата, содержащих 10—30% (по массе) остаточных ацетатных групп (т. наз. сольвары, или соволы), принципиально не отличаются от методов синтеза П. с., за исключением того, что используют меньшее количество катализатора (щелочи или кислоты) и вводят специальные добавки для прекращения реакции омыления в ее заключительной стадии. Напр., для получения сополимера с содержанием ок. 12% (по массе) ацетатных групп в 15—20%-ный метанольный р-р поливинилацетата при интенсивном перемешивании вводят ~10%-ный метанольный р-р NaOH (из расчета 0,4 моль NaOH на 100 моль винилацетатных звеньев). До фазового перехода полимера в нерастворимое состояние процесс ведут при 28—30 °C. Затем темп-ру повышают до 56—58 °C в течение 15—20 мин и загружают H_3PO_4 в стехиометрич. количестве к исходному NaOH. После загрузки H_3PO_4 смесь перемешивают при 56—58 °C еще в течение 1 ч. Отжим сополимера от маточного р-ра, сушка и промывка полимера метанолом осуществляются так же, как при синтезе П. с. Для стабилизации сополимеров рекомендуется вводить небольшие количества фосфорноватистой кислоты.

В лабораторных условиях синтезированы изотактич. и синдиотактич. П. с. Первый получают преимущественно омылением полимеров простых виниловых эфиров, второй — гидролизным разложением полидивинилацеталей.

Ведутся исследования по прямому синтезу П. с. ионной изомеризационной полимеризацией ацетальдегида под давлением в несколько сотен Mn/m^2 , или несколько тысяч $кг/см^2$, однако получаемый по этому способу продукт имеет молекулярную массу всего лишь около 1000.

Показано также, что П. с. образуется из ацетальдегида при темп-рах на 1—2 °C выше темп-ры плавления мономера в присутствии высокодисперсных щелочных металлов (Na, K) или магния. Реакцию осуществляют совместным осаждением паров ацетальдегида и металла на поверхность, охлажденную жидким азотом. Инициатором служит продукт взаимодействия мономера с металлом.

Свойства. П. с. — твердый полимер белого цвета, без вкуса и запаха; нетоксичен; содержит микрокристаллич. образования. П. с. может кристаллизоваться при термообработке в интервале 80—225 °C, достигая степени кристалличности 68%; при кристаллизации из р-ров многоатомных спиртов могут образовываться пластинчатые монокристаллы и сферолиты. Макромолекулы обычного П. с. содержат 1,0—2,5% звеньев, присоединенных по типу «голова к голове», и имеют атактич. строение.

Большая часть гидроксильных групп П. с. связана водородными связями. Так, при комнатной темп-ре в связанном состоянии находится ок. 70% гидроксильных групп. Практически полное разрушение водородных связей наступает при 150 °C. Ввиду наличия большого числа водородных связей П. с. растворяется лишь в горячей воде (при темп-ре 80—100 °C) при перемешивании в течение 2—4 ч. Водные р-ры П. с. нестабильны при хранении: через несколько часов после пригото-

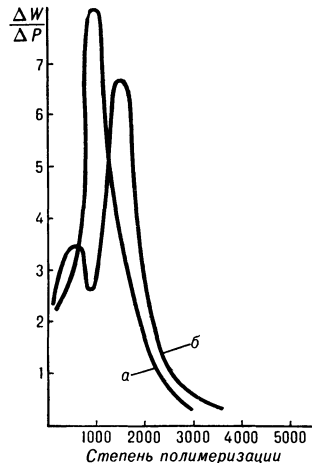
вления начинается гелеобразование. Для придания такому р-ру первоначальных свойств его следует, перемешивая, прогреть при 80—90 °C в течение 0,5—1,5 ч. С увеличением в П. с. количества остаточных ацетатных групп от 5 до 30% (по массе) в связи с уменьшением плотности упаковки макромолекул скорость растворения полимера повышается, а темп-ра растворения понижается. П. с., содержащий 8—10% остаточных ацетатных групп, уже растворяется в воде при комнатной темп-ре. Растворы П. с. с увеличением содержания в нем ацетатных групп становятся более стабильными, а при содержании более ~16% остаточных ацетатных групп гель вообще не образуется.

Основным и единственным для П. с. растворителем на практике служит вода. П. с. растворим также в диметилформамиде и многоатомных спиртах; устойчив к действию масел, жиров, алифатич. и ароматич. углеводов. Мол. масса П. с. в зависимости от способа получения лежит в пределах 5000—1 000 000. Зависимость между средневязкостной мол. массой M и характеристич. вязкостью $[\eta]$ П. с. в воде при 20 °C выражается соотношением:

$$[\eta] = 8,86 \cdot 10^{-4} M^{0,72}$$

Молекулярно-массовое распределение П. с. определяется условиями получения исходного поливинилацетата (рис.).

П. с. устойчив к действию разб. к-т и щелочей. Термич., световая, окислительная и др. виды деградации начинаются с дегидратации П. с., сопровождающейся образованием двойных, простых эфирных и др. связей. Образование изолированных двойных связей может привести к ослаблению взаимодействия между углерод-углеродными атомами и углерод-водородными атомами α -метиленовой



Молекулярно-массовое распределение П. с., полученного из поливинилацетата, синтезированного в среде метилового спирта при степени превращения мономера около 50% (а) и при практически полном превращении мономера (б).

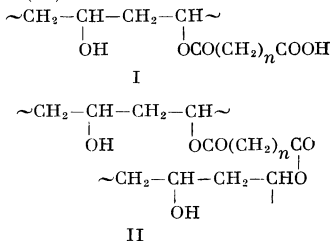
группы и к разрыву цепи. Для стабилизации образующихся радикалов наиболее эффективными ингибиторами служат фенолы. Хорошо отмытый от ацетата натрия или к-т и стабилизированный П. с. достаточно устойчив к воздействию тепла и света, поэтому введения специальных противостарителей при его переработке и хранении, как правило, не требуется.

Ниже приведены нек-рые свойства П. с.:

Плотность при 20 °C, $г/см^3$	1,20—1,30
Показатель преломления n_D^{20}	1,49—1,53
Темп-ра, °C	
стеклования	85
плавления	220—232
деструкции	ок. 230
Темп-ный коэфф. линейного расширения (0—45 °C), $°C^{-1}$	$(7-12) \cdot 10^{-5}$
Прочность при растяжении (20 °C, мол. масса 80 000—200 000), Mn/m^2 ($кг/см^2$)	63—120 (630—1200)
Относительное удлинение, %	0—3
Газопроницаемость по водороду, $мл^3/(м \cdot сек \cdot н \cdot м^2)$	$7,49 \cdot 10^{-12}$
мл/см · сек · мм рт. ст.	10^{-11}

Химич. свойства П. с. определяются гл. обр. наличием гидроксильных групп (содержание их в П. с. составляет 38,64% по массе). П. с. вступает в реакции, типичные для многоатомных спиртов. Он способен, напр., образовывать сложные и простые эфиры, реагировать с металлич. натрием, альдегидами и кетонами, образовывать при низких темп-рах (до 10 °С) в водной среде ксантогенат с CS₂ и NaOH. Наибольшее значение в практич. отношении имеет реакция П. с. с альдегидами и кетонами, приводящая к образованию соответственно ацеталей и кеталей (см. *Ацетали поливинилового спирта*).

П. с. сравнительно легко может образовывать эфиры с двухосновными карбоновыми к-тами. В зависимости от природы к-ты и условий реакции могут получаться растворимые кислые эфиры (I) или нерастворимые шиштые полимеры (II):



Реакцию образования кислых эфиров используют на практике для придания морозостойкости водным дисперсиям полимеров, при синтезе к-рых в качестве защитного коллоида был применен П. с. Реакцию до более глубокой степени этерификации П. с. применяют для его сшивания. П. с. может взаимодействовать с минеральными к-тами с образованием сложных эфиров.

На концах макромолекул П. с. содержатся преимущественно карбонильные и карбоксильные группы. При относительно высокой мол. массе концевые группы не оказывают большого влияния на свойства П. с.; при мол. массе до 1000 это влияние существенно. Полимер низкой мол. массы можно получить, если обычный П. с. обработать иодной к-той HIO₄. Образовавшийся при этом П. с. будет содержать большое число альдегидных групп, легко ацетилирующих гидроксильные группы др. макромолекул, что приводит к разветвлению или сшиванию полимера.

Содержание карбонильных групп в макромолекулах обычного П. с. не превышает 0,01% (молярная концентрация), и на большинство свойств полимера эти группы не оказывают большого влияния. Однако в зависимости от условий обработки П. с. карбонильные группы могут ускорять процесс образования двойных связей и, следовательно, его окрашивание. В еще меньшем количестве в макромолекулах П. с. содержатся группы —CH=CH—CH=CH—CO—. Принято считать, что в макромолекулах обычного П. с. длинные боковые цепи отсутствуют. Во всяком случае их число, приходящееся на 1000 звеньев винилового спирта, не превышает 1; эти ответвления не могут оказывать большого влияния на свойства П. с.

Анализ П. с. сводится к определению летучих, содержания золы, ацетата натрия, остаточных ацетатных групп, растворимости, характеристич. вязкости, вязкости 4%-ного водного р-ра и, в ряде случаев, его прозрачности.

Применение. П. с. применяют для формирования волокон (см. *Поливинилспиртовые волокна*), для произ-ва поливинилацеталей (см. *Ацетали поливинилового спирта*), шлихтования основ пряжи и аппретирования тканей, в качестве защитного коллоида для эмульгирования мономеров и стабилизации водных дисперсий полимеров, как загуститель различных водных р-ров и лаксов, в качестве связующего при изготовлении литье-

вых форм для цветных и черных металлов, для изготовления водорастворимых пленок, консервирования донорской кожи, изготовления печатных плат в радиотехнич. пром-сти и клише в полиграфич. пром-сти. Специальные марки тщательно очищенного низкомолекулярного П. с. применяют в качестве плазмозаменителя при переливании крови, а также для изготовления лекарственного препарата «иодиол» (см. *Полимеры в медицине*).

В 1972 мировое производство П. с. составляло 400 000 т.

П. с. впервые синтезирован В. О. Германом и В. Геленем в 1924 в Германии.

Лит.: Ушаков С. Н., Поливиниловый спирт и его производные, т. 1—2, М.—Л., 1960; Джейл Ф. Х., Полимерные монокристаллы, пер. с англ., Л., 1968; Анализ полимеризационных пластмасс, 2 изд., Л., 1967; Николас А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, 2 изд., М.—Л., 1966; Pritchard J. G., Polyvinylalcohol, L., 1970; Encyclopedia of polymer science and technology, v. 14, N. Y.—[a. o.], 1971, p. 149. С. С. Минакавов.

ПОЛИВИНИЛПИРИДИНЫ — см. *Винилпиридина полимеры*.

ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН — см. *Винилпирролидона полимеры*.

ПОЛИВИНИЛСПИРТОВЫЕ ВОЛОКНА [poly(vinyl alcohol) fibres, Polyvinylalkoholfasern, fibres d'alcohol polyvinylique] — синтетич. волокна, формуемые из *поливинилового спирта*. Поливинилацетат, из к-рого получают используемый для формирования волокна поливиниловый спирт (ПВС), синтезируют обычно радикальной полимеризацией винилацетата в метаноле. Для получения малоразветвленного полимера со сравнительно узким молекулярно-массовым распределением процесс ведут до конверсии не более 55—65% за один проход (см. также *Винилацетата полимеры*). Из поливинилацетата ПВС образуется в результате алкоголиза. Ниже приведены основные требования, к-рые предъявляются к ПВС как к сырью для производства волокон:

Степень полимеризации	1200—1700
Содержание ацетатных групп, %	≤ 0,2
Содержание примесей, %	
ацетат натрия	6—10
железо	≤ 0,003
летучие фракции	≤ 3
низкомолекулярные фракции, отмываемые водой при 20 °С	≤ 3
Степень набухания в воде при 20 °С, %	≤ 150—200
Вид набухшего полимера	Мелкие, не слипающиеся комочки
Вязкость 15%-ного р-ра в воде при 50 °С, н·сек/м ² (η _в)	2—4 (20—40)
Прозрачность 4%-ного р-ра в воде, %	≥ 90
Растворимость в воде при 95 °С, %	≥ 99,9%
Число гелеобразных частиц в 1 см ³ 15%-ного р-ра в воде (по методу фильтрации на сетке)	≤ 2—3

Производство

Получение прядильного раствора. Получение волокон из ПВС возможно как из р-ров по мокрому или сухому методу, так и из пластифицированного водой полимера по сухому методу. Большинство видов П. в. формируется по мокрому методу в солевых ваннах.

До растворения ПВС промывается от ацетата натрия и низкомолекулярных фракций водой при 15—20 °С и модуле ванны (отношение массы ПВС к массе воды) от 1 : 10 до 1 : 20. Промывка ведется двукратно в баках с мешалками или на сетчатом транспортере (противотоком). После промывки полимер отжимается в центрифуге или на каландрах. Для выравнивания влажности его желательнее кондиционировать в течение 12—24 ч.

Набухший полимер растворяют в вертикальных аппаратах с мешалками и рубашками, обогреваемыми паром, в обессоленной или умягченной воде с темп-рой 95—98 °С в течение 4—8 ч. В процессе растворения до-

бавляют поверхностно-активные вещества (для повышения гомогенности р-ра, гашения пены и облегчения последующего процесса формования). В конце растворения рН р-ра доводится до 4—6. Из аппаратов для растворения прядильный р-р перекачивается в смесители, где перемешивается не менее трех партий для выравнивания состава. После этого р-р дважды фильтруют на рамных фильтр-прессах (через ткань) и подают в баки, где в течение 12—18 ч при атмосферном давлении осуществляют деаэрацию.

Все процессы обработки прядильного р-ра производят при темп-ре не ниже 80 °С во избежание его желатинизации. Поэтому все оборудование и трубопроводы обогревают водой с температурой 95—98 °С. Раствор, поступающий на формование, имеет концентрацию 15—16%.

Кроме периодич. схемы растворения, предложена также непрерывная, однако она пока не нашла практич. применения.

При формовании волокон по сухому методу прядильный р-р готовят по той же схеме, что и в предыдущем случае; концентрация р-ра составляет 30—45%. Возможна и др. технологич. схема, при к-рой ПВС после промывки и набухания в воде уплотняется и расплавляется в шнековом экструдере, затем двукратно фильтруется и поступает на формование.

Формование волокон. ПВС может осаждаться из его водных р-ров с применением водно-солевых или органич. ванн. Хорошие осадители — сульфаты натрия и аммония, ацетон, спирты и др. Обычно формование ведется в осадительной ванне, содержащей р-р Na_2SO_4 (концентрация 400—420 г/л), при рН 4—5 и темп-ре 43—45 °С. Длина пути нити в ванне 150—200 см, скорость движения 7—12 м/мин. Такой длительный процесс формования необходим из-за медленного осаждения полимера. Поэтому наиболее рациональная схема — вертикальное формование в трубках. Осадительная ванна, разбавленная в результате формования водой, для регенерации подвергается выпарке под вакуумом.

Свежеформованное волокно подвергается пластификационной вытяжке (в 3—4 раза) в ванне, содержащей 200—400 г/л Na_2SO_4 , при 70—80 °С. Вытяжка обычно ведется в две ступени.

После вытягивания волокно промывается от сульфата натрия водой с темп-рой 10—20 °С. Хотя волокно на этой стадии имеет еще низкую водостойкость, во время промывки под натяжением оно не теряет своих прочностных свойств при контакте с водой. Иногда волокно после промывки подвергается *авиважной обработке* для облегчения последующей термовытяжки.

При получении штапельного волокна формование ведется на *фильерах* с 4800—15 000 отверстиями, при получении непрерывных нитей — с 30—1200 отверстиями. После *прядильной машины* волокна собираются в общий жгут и все дальнейшие обработки производятся в жгуте.

При производстве нитей их обработка ведется либо на машине с системой отдельных рабочих органов для каждой нити, либо в виде ленты из нескольких десятков параллельных нитей, обрабатываемых на одной системе рабочих органов.

После промывки и отжима волокно высушивается под натяжением на вальцах в среде горячего воздуха или в сушильках с электро- или газовым обогревом. Сушка производится в мягком режиме при темп-ре воздуха не выше 70—100 °С во избежание растворения волокна в содержащейся в нем воде.

В производстве П. в. по сухому методу формование ведется в шахте в среде горячего воздуха. Этот метод пригоден только для получения волокон большой толщины (0,5—0,7 текс после термовытяжки). Надмолекулярная структура волокон, формируемых по сухому методу, характеризуется наличием фибриллярных об-

разований большого размера, что в сочетании с большой толщиной волокон обуславливает их жесткость и невысокие усталостные свойства. В значительной мере лишены этих недостатков волокна мокрого метода формования, к-рые имеют структуру с меньшим размером фибриллярных образований и меньшую толщину.

Термическая вытяжка и термообработка волокон. Для получения различных по свойствам П. в. их после сушки подвергают различной обработке. Волокна, к-рые должны иметь повышенную прочность, подвергаются термич. вытяжке в среде горячего воздуха при 230—260 °С. Степень вытяжки при получении упрочненных штапельных волокон составляет 1,5—2,5, при получении технич. нитей — 3—5.

Другая важная операция — термообработка сопровождается релаксационными и кристаллизационными процессами, в результате чего волокно приобретает равновесную молекулярную структуру. Термообработка проводится при 220—250 °С в течение 0,3—2 мин. В зависимости от длительности процесса получают волокна с различной водостойкостью.

Без термообработки затруднена дальнейшая химич. обработка волокон, т. к. нетермообработанное волокно набухает, изменяет структуру и резко снижает механич. свойства под действием воды и водных р-ров.

Аппаратурное оформление процесса термообработки зависит от вида формируемого волокна. Жгут для получения штапельного волокна обрабатывается на роликах с непараллельными осями (5—8 переходов), где происходят последовательно сушка, термовытяжка, термообработка и охлаждение волокон. Обогрев камер — газовый или электрический. При получении высокомолекулярных нитей термовытяжку и термообработку осуществляют одновременно, в одних и тех же камерах.

После указанных операций штапельное волокно м. б. получено с водостойкостью от 60 до 95 °С (в зависимости от темп-ры и времени термообработки). Высокомолекулярные технич. нити имеют водостойкость до 110 °С благодаря равномерному прогреву волокон и наиболее полному протеканию релаксационных и кристаллизационных процессов при термовытяжке и термообработке.

Химическая обработка и заключительные операции производства волокон. После термообработки П. в. имеют степень кристалличности ок. 60—75%. С целью дальнейшего повышения водостойкости волокно м. б. подвергнуто сшиванию бифункциональными соединениями, реагирующими с гидроксильными группами; другой путь увеличения водостойкости — блокирование свободных гидроксильных групп макромолекул ПВС более гидрофобными группами. Придание большей водостойкости обычно необходимо для штапельных волокон, имеющих менее упорядоченную структуру.

Для получения волокон, стойких даже при длительном кипячении в воде, их чаще всего ацеталируют формальдегидом (иногда — бензальдегидом). Процесс проводят при 65—70 °С в р-ре, содержащем 3—4% формальдегида, 15—20% серной к-ты (катализатор) и 15—20% сульфата натрия (для уменьшения набухания волокон); длительность процесса 25—40 мин. После ацеталирования волокно промывают умягченной водой и подвергают авиважной обработке для придания ему необходимых текстильных свойств (мягкого грифа, необходимого коэфф. трения). При получении штапельных волокон ацеталирование жгута производится обычно в аппарате U-образного типа, промывка — в проходном агрегате. Жгут для придания ему извитости подвергается гофрировке, режется на штапельки нужной длины, обрабатывается авиважным р-ром, сушится в конвективной сушилке. Полученное волокно упаковывается в кипы. Возможен также выпуск волокон в жгуте.

Технич. нить ацетируется на бобинах в герметичных аппаратах, где она затем промывается и обрабатывается авиважным р-ром. После сушки нить перематывают на конич. бобины. Однако большая часть технич. нитей и все высокомолекулярные нити не ацетируют, а сразу после термич. операций перематывают на конич. бобины для отправки потребителю.

Формальдегид — наиболее токсичное вещество, используемое в производстве П. в. Однако его выделение в производственное помещение и в атмосферу практически не происходит вследствие достаточной герметичности оборудования. Формальдегид, попадающий в сточные воды, легко разрушается в процессе биочистки.

Свойства и применение

П. в., в зависимости от их вида и условий получения, могут иметь различные механич. свойства. Как правило, они обладают высокой прочностью, высокой устойчивостью к истиранию и изгибам. Благодаря большому количеству полярных гидроксильных групп в макромолекуле ПВС м. б. получено волокно с наибольшей среди др. синтетич. волокон гигроскопичностью. Высокая реакционная способность гидроксильных групп обеспечивает удовлетворительную окрасиваемость П. в. красителями, применяемыми для крашения целлюлозных волокон. По этой же причине волокна из ПВС обладают хорошей адгезией к пластикам и резине и легко поддаются химич. модификации.

Карбоцепная структура с высокой химич. регулярностью обеспечивает отличную устойчивость П. в. к действию света (по этому показателю П. в., наравне с полиакрилонитрильными волокнами, превосходят все остальные синтетич. волокна), микроорганизмов, пота, а также хорошую хемостойкость ко многим реагентам (к-там, щелочам, окислителям умеренных концентраций). Волокна из ПВС особенно устойчивы к малополярным растворителям и нефтепродуктам.

Штапельные волокна. В табл. 1 приведены основные показатели штапельных П. в., ацетилованных формальдегидом. Перерабатывают такие волокна по различным схемам как в чистом виде, так и в смеси с хлопком, шерстью, льном или др. химич. волокнами. Их применяют при получении одежных, бельевых, рубашечных, занавесочных и др. тканей и трикотажа.

Таблица 1. Основные свойства штапельных поливинилспиртовых волокон

Показатели	Обычное волокно	Упрочненное волокно
Толщина, <i>текс</i>	0,11—0,55	0,11—0,22
Прочность, <i>гс/текс</i>	30—40	40—55
Относительное удлинение, %	20—27	17—25
Сохранение прочности в мокром состоянии, %	75—85	80—90
Устойчивость к двойным изгибам, тыс. циклов	200—1200	200—1200
Длина резки, мм		
для хлопчатобумажной пром-сти	35—40	—
для шерстяной пром-сти	60—100	—
для бумажной пром-сти	4—7	—
Влагопоглощение, %	3,5—5	3,5—5

Изделия из смеси хлопка или вискозного штапельного волокна с П. в. имеют в 1,5—3 раза более длительный срок службы, чем чистохлопковые или чисто вискозные. Высокая гигиеничность, носкость и устойчивость к химич. реагентам позволяют получать из П. в. ткани (иногда в смеси с др. волокнами) для высококачественной спецодежды и форменной одежды рабочих многих профессий, школьников и др.

Благодаря тому что П. в. не подвергаются гниению и действию пота и в то же время обладают хорошей гигроскопичностью и износостойкостью, их используют

в обувной пром-сти для производства как верха текстильной обуви, так и особенно подкладки. Волокна из ПВС — единственные среди химич. волокон, к-рые не ухудшают свойлачиваемости шерсти при получении сукон, фетров, войлоков. Поэтому их применение для получения указанных изделий как бытового, так и технич. назначения весьма перспективно.

Благодаря высокой устойчивости к светопогоде и действию микроорганизмов, ограниченной набухаемостью во влажных условиях и высоким механич. свойствам П. в. — наилучший среди всех синтетич. волокон материал для изготовления парусины, брезентов, туристского и спортивного снаряжения. Волокно из ПВС для этих целей используют в чистом виде или в смеси с лубяными и хлопковыми волокнами.

Штапельные волокна из ПВС применяют также для изготовления неответственных канатов и рыболовных снастей. Особенно целесообразно использование изделий, содержащих П. в., в условиях влажного и тропич. климата.

Хорошая хемостойкость П. в. позволяет изготавливать на их основе ткани и *нетканые изделия*, применяемые в качестве фильтровальных материалов и полупроницаемых перегородок для химически агрессивных сред. Штапельные П. в. используют также для армирования пластиков, упрочнения бумаги и нек-рых др. изделий. В результате модификации П. в. получены *ионообменные волокна*, а также волокна различного медицинского назначения (см., напр., *Медицинские нити*).

Нити. На основе ПВС, в зависимости от условий термич. вытяжки и термообработки, м. б. получено несколько видов технич. нитей, основные свойства к-рых приведены в табл. 2.

Как уже отмечалось, технич. нити из ПВС в большинстве случаев (за исключением нитей, к-рые постоянно эксплуатируют во влажных условиях) не ацетируют, т. к. они обладают достаточной водостойкостью. Высокомолекулярные нити имеют настолько упорядоченную структуру, что и без ацетилирования выдерживают кратковременное кипячение в воде или действие многих др. вызывающих набухание реагентов.

Нити из ПВС используются для армирования транспортных лент, шлангов, приводных ремней, мембран и др. резино-технич. изделий. Достоинства таких нитей как арматуры определяются их высоким модулем упругости и малой ползучестью, особенно по сравнению с полиамидными нитями. Высокая адгезия П. в. к резине позволяет упростить технологию (не нужна сложная адгезионная обработка волокон) и повысить эксплуатационные свойства резино-технич. изделий.

Таблица 2. Основные свойства технических поливинилспиртовых нитей

Показатели	Упрочненные нити	Высокопрочные нити	Высокомолекулярные нити
Толщина, <i>текс</i>	29—160	29—93	55—93
Прочность, <i>гс/текс</i>	60—70	70—80	75—105*
Относительное удлинение, %	8—12	6—9	3—5
Модуль упругости, <i>Мн/мм²</i> (<i>кгс/мм²</i>)	8000—15000 (800—1500)	15000—25000 (1500—2500)	30000—60000 (3000—6000)
Сохранение прочности в мокром состоянии, %	75—85	80—90	85—95
Усадка при 150°C, %	1,5—2,5	1,5—2	1—1,5
Плотность, <i>г/см³</i>	1,31	1,32	1,32
Влагопоглощение, %	3—4	3—4	2,5—3,5

* Прочность одиночного волокна может достигать 125 *гс/текс*.

Технич. нити мокрого метода формования обладают более высокими усталостными свойствами, чем нити сухого метода формования, и их применение в производстве шин более перспективно.

Высокомодульные нити из ПВС благодаря низкой плотности, высокой адгезии ко многим связующим, прочности и высокому модулю упругости являются прекрасными армирующими наполнителями для пластиков. Наилучшие результаты получаются в производстве пластиков на основе эпоксидных, фенольных, эпокси-фенольных связующих. Новые материалы получены также при армировании высокомолекулярными нитями из ПВС полиолефинов и др. термопластов. Для упрочнения пластиков можно использовать также карбонизованные П. в. (т. н. *углеродные нити*). См. также *Органоволокнит*.

Канаты, тросы, рыболовные снасти из ПВС-нитей отличаются повышенной механич. жесткостью.

Кроме технич. ПВС-нитей, производятся также нити для изделий широкого потребления (напр., для плащевых и бельевых тканей).

Водорастворимые волокна. В зависимости от условий сушки и термич. обработки м. б. получены водорастворимые П. в. с различной водостойкостью. Ниже представлены свойства таких волокон:

Толщина, <i>текс</i>	
штапельного волокна	0,1—0,5
нити	16—160
Прочность, <i>гс/текс</i>	25—40
Относительное удлинение, %	18—25
Водостойкость, %	
тип 65	60—70
тип 75	70—80
тип 85	80—90
тип 95	90—98
Длина реза (для штапельного волокна), мм	
для текстильной пром-сти	36—120
для бумажной пром-сти	4—7
Влагопоглощение, %	4—5

Водорастворимые штапельные П. в. применяют в качестве вспомогательного (удаляемого) компонента в смесях с др. волокнами при получении ажурных изделий, тонких тканей, пористых структур, а также в производстве водорастворимой ткани-основы, используемой при получении гипюра (взамен ткани из натурального шелка).

При введении 7—15% водорастворимых П. в. в бумажную массу облегчается процесс отлива бумаги, а на стадии сушки это волокно склеивает целлюлозные (базовые) волокна в бумаге. Таким методом производится бумага и картон для очистки воздуха, фильтрации моторных топлив, масел, гидрожидкостей и др.

П. в. используют также в производстве *бумаги из синтетических волокон, нетканых изделий* и высокопрочных бумажных изделий для однократного пользования (белье, салфетки, медицинские изделия).

* * *

Промышленное производство П. в. было впервые освоено в 1950 в Японии, где сейчас выпускается несколькими фирмами под названиями винилон, курадон, мьюлон, кремона и др. П. в. производятся также в СССР (винол), КНДР (виналон), КНР и в др. странах.

В 1971 выпуск П. в. во всем мире превысил 100 тыс. т. *Лит.*: Перепелкин К. Е., Хим. волокна, № 1, 39 (1962); Сакурада И., Хим. и технол. полимеров, № 10, 80 (1964); Osugi T., в кн.: *Man-made fibres*, v. 3, N. Y., 1968; Перепелкин К. Е., Пугач В. М., в сб.: *Химические волокна*, М., 1968, с. 66, 96; Перепелкин К. Е., в кн.: *Хим. волокна*, № 1, 20 (1967); Лелинков О. С., Утевский Л. Е., Перепелкин К. Е., там же, № 6, с. 45 (1969); Перепелкин К. Е., Перепелкина М. Д., *Текстильная пром-сть*, № 6, 20 (1963); № 8, 27, 95 (1969); Перепелкин К. Е., *Поливинилспиртовые волокна*, в кн.: *Карбоцепные синтетические волокна*, под ред. К. Е. Перепелкина, М., 1973, с. 165; *Новые химические волокна технич. назначения*, М.—Л., 1973, с. 89. К. Е. Перепелкин.

ПОЛИВИНИЛСТЕАРАТ — см. *Винилстеарата полимеры*.

ПОЛИВИНИЛСУЛЬФОФТОРИД — см. *Винилсульфофторида полимеры*.

ПОЛИВИНИЛСУЛЬФОХЛОРИД — см. *Винилсульфохлорида полимеры*.

ПОЛИВИНИЛТОЛУОЛ — см. *Стирола производных полимеры*.

ПОЛИВИНИЛФЛУОРЕН — см. *Винилфлуорена полимеры*.

ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЬ [poly(vinyl formal), Polyvinylformal, formal polyvinylque] — карбоцепной полимер, ацеталь поливинилового спирта и формальдегида общей ф-лы $[-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$.



Свойства. П.—аморфный полимер белого цвета. Степень полимеризации П. составляет 350—500. Нек-рые свойства технич. П. приведены ниже:

Плотность при 20 °С, <i>г/см³</i>	1,24
Показатель преломления n_D^{20}	1,5
Температура, °С	
стеклования	85—95
текучести	150—170
Теплостойкость, °С	
по Вика	115—120
по Мартенсу	90—95
Темп-ный коэфф. линейного расширения, °С ⁻¹	$5,4 \cdot 10^{-5}$
Верхний предел рабочих темп-р, °С	
при кратковременной эксплуатации	120
при длительной эксплуатации	60—80
Водопоглощение, %	0,5—3,0
Влагопроницаемость,	
<i>кг/(м·сек·н/м²)</i>	$2,7 \cdot 10^{-14}$
<i>г/(см·ч·мм рт. ст.)</i>	$1,3 \cdot 10^{-7}$
Прочность, <i>Мн/м² (кгс/см²)</i>	
при растяжении	60—70 (600—700)
при статич. изгибе	100—130 (1000—1300)
Модуль упругости при изгибе, <i>Мн/м² (кгс/см²)</i>	
	4000 (40 000)
Ударная вязкость, <i>кдж/м²</i> , или <i>кгс·см/см²</i>	
Относительное удлинение, %	15—30
Уд. электрич. сопротивление	5—11
Диэлектрич. проницаемость	
при 1 <i>кГц</i>	4,5
при 1 <i>МГц</i>	3,3
Тангенс угла диэлектрич. потерь	
при 1 <i>кГц</i>	0,01
при 1 <i>МГц</i>	0,02
Электрич. прочность, <i>кВ/мм</i>	20—26

П. растворим в уксусной к-те, хлороформе, крезоле, диоксане, дихлорэтане, фуффуrole, нитробензоле, пиридине, тетрачлорэтане, смеси (40 : 60) этанола с толуолом и др.; нерастворим в спиртах жирного ряда, эфирах и углеводородах. Растворимость П. ухудшается с уменьшением содержания винилацетатных звеньев (одновременно увеличиваются термостабильность и прочность полимера). При концентрации этих звеньев 2—3% П. растворяется лишь в бензиловом спирте, феноле, крезоле. П. совмещается с резольными смолами и реагирует с ними при нагревании с образованием нерастворимых полимеров. Он устойчив к действию разб. щелочей. Выше 150 °С П. подвергается термоокислительной деструкции с выделением формальдегида и воды. Полимер стабилизируют нек-рыми аминами, мочевиной или ее производными.

Содержание формальных групп в П. определяют полярнографич. методом.

Получение. В пром-сти П. получают из поливинилацетата (гомогенный способ) или из поливинилового спирта (гетерогенный способ). Поливинилацетат растворяют в 60—80%-ном водном р-ре уксусной к-ты и нагревают при 70—80 °С в присутствии формальдегида и серной к-ты (как катализатора). Нагревание прекращают, когда гидролизуется 92% ацетатных групп и ацетируется ок. 90% образовавшихся гидроксильных групп. Катализатор нейтрализуют ацетатом аммония и добавляют воду для выделения П., к-рый затем мно-

гократно промывают водой, стабилизируют и сушат. П. содержит (молярная концентрация) 10—8% гидроксильных, 10—8% ацетатных и 80—84% формальных групп.

Ацеталирование поливинилового спирта осуществляют в водной среде при 90—95 °С в присутствии кислотного катализатора, напр. HCl. Образующийся полимер осаждается из р-ра; его отфильтровывают, многократно промывают водой, стабилизируют и сушат. Содержащие винилацетатных звеньев в П. не превышает 2—3%.

Применение. П. применяют гл. обр. для изготовления электроизоляционных лаков (см. *Поливинилацетальные лаки и эмали*) и клеев.

В состав клеев входят П. и феноло-формальдегидная смола резольного типа; клеи применяют для склеивания металлов, стеклотекстолита, дерева и резины (см. *Феноло-формальдегидные клеи*).

При смещении П. с синтетич. каучуком в соотношениях (95—70) : (5—30) повышаются ударная вязкость (с надрезом) и модуль упругости (по сравнению с аналогичными показателями П.). Из таких смесей можно формовать изделия для машиностроения и электротехники. Композиции на основе П. можно перерабатывать методами экструзии и литья под давлением.

За рубежом П. выпускается под след. торговыми названиями: *формвар* (США), *формадур*, *мовиталь F*, *пилоформ F* (ФРГ), *ревилль F*, *ровиналь F* (Франция) и др.

Впервые П. синтезирован В. О. Германом и В. Генелем в 1927.

Лит.: Ушаков С. Н., Поливиниловый спирт и его производные, т. 1—2, М.—Л., 1960; Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, 2 изд., М.—Л., 1966; Справочник по пластическим массам, под ред. М. И. Гарбара [и др.], т. 1, М., 1967; Хувинк Р., Ставерман А. [сост.], Химия и технология полимеров, пер. с нем., т. 2, ч. 1, М.—Л., 1965; Ethylene and its industrial derivatives, ed. S. A. Miller, L., 1969, p. 1041.

М. Э. Розенберг.

ПОЛИВИНИЛФТОРИД — см. *Винилфторида полимеры*.

ПОЛИВИНИЛФУРАН — см. *Винилфурана полимеры*.

ПОЛИВИНИЛХЛОРИД — см. *Винилхлорида полимеры*.

ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЕ ВОЛОКНА [poly (vinyl chloride) fibres, Polyvinylchloridfasern, fibres de chlorure de polyvinyle] — синтетич. волокна, формуемые из поливинилхлорида или из сополимеров винилхлорида.

Сырье. Для получения П. в. помимо гомополимера винилхлорида, используют: хлорированный поливинилхлорид, содержащий 63—64% Cl (т. наз. перхлорвиниловая смола); сополимер 13—20% винилхлорида с 80—85% винилиденхлорида и 0—3% акрилонитрила; сополимеры винилхлорида с винилацетатом или акрилонитрилом; смеси поливинилхлорида с производными целлюлозы (напр., с ацетилцеллюлозой) и хлорированным поливинилхлоридом, содержащим 70—72% Cl.

Волокнообразующий поливинилхлорид получают суспензионной или блочной полимеризацией. Он должен иметь мол. массу 80 000—100 000. Особый интерес представляют гомополимеры повышенной степени синдиотактичности, полученные различными методами полимеризации, в основном при низких (минус 20—40 °С) темп-рах. Из них производят наиболее теплостойкие и прочные волокна.

Перхлорвиниловую смолу, пригодную для формования волокон, получают при хлорировании поливинилхлорида, растворенного в тетрагидроэтаноле. Содержащие хлора в смоле должно быть 63—64%, мол. масса 60 000—80 000.

Волокнообразующие сополимеры винилхлорида с винилацетатом (до 15% винилацетата) или акрилонитрилом (до 40% акрилонитрила), полученные эмульсион-

ной полимеризацией, должны иметь мол. массу соответственно ок. 30 000 и ок. 100 000, сополимер винилиденхлорида с винилхлоридом — 20 000—30 000.

Подробно о получении и свойствах полимеров на основе винилхлорида см. *Винилхлорида полимеры, Винилхлорида сополимеры, Перхлорвиниловые смолы*.

Получение. П. в. в основном формуют из конц. р-ров полимеров по сухому или мокрому способу. Применяют также способ экструзии (см. *Формование химических волокон*).

При формовании волокон из гомополимера по сухому способу используют ~30%-ные р-ры в смесях ацетона с сероуглеродом или бензолом (соотношение растворителей в смеси 1 : 1 по массе). Эти р-ры при нормальных условиях находятся в гелеобразном состоянии. Поэтому для транспортировки по трубопроводам, фильтрации и продавливания через фильеру их подогревают до 50—90 °С; вязкость подогретых р-ров 100 н·сек/м² (1000 пз). В прядильные р-ры вводят светостабилизаторы (обычно производные оксифенонов — 0,5—1,5% от массы полимера), а при крашении волокон в массе — органические пигменты или ацетонорастворимые красители (2—3% от массы полимера).

Для удаления растворителя через шахту *прядильной машины* продувают горячий воздух. Образующуюся газозвушную смесь, концентрация паров растворителя в к-рой меньше нижнего предела взрывоопасных концентраций, подают на рекуперацию. Во Франции реализован более экономичный процесс, исключая подачу воздуха в шахту. При этом растворитель испаряется в верхней обогреваемой зоне шахты, а конденсируется в нижней интенсивно охлаждаемой зоне.

Сформованное волокно вытягивают в 5—7 раз при темп-рах выше 90 °С, обрабатывают антистатиками и подвергают кручению и сновке (при производстве нитей) или гофрированию и резке (при производстве штапельного волокна). Для получения нитей применяют фильеры с количеством отверстий от 40 до 400, для получения штапельного волокна — с 200—400 отверстиями. Скорость формования 400—600 м/мин.

По сухому способу получают также нити из ацетоновых р-ров сополимера винилхлорида с винилацетатом или акрилонитрилом. Концентрация сополимеров в прядильном р-ре 26—30%, вязкость р-ров 50—70 н·сек/м² (500—700 пз).

При формовании по мокрому способу применяют: 1) 24—28%-ные р-ры гомополимера в диметилформамиде или 12—16%-ные в тетрагидрофуране; 2) 16—22%-ные р-ры гомополимера повышенной степени синдиотактичности в циклогексаноне или 14—20%-ные в диметилформамиде; 3) 24—28%-ные р-ры перхлорвиниловой смолы или сополимеров винилхлорида с винилацетатом в ацетоне. Вязкость р-ров, поступающих на формование по мокрому способу, 10—30 н·сек/м² (100—300 пз).

Полимеры растворяют, как правило, при темп-рах выше темп-ры стеклования полимера. Охлаждение р-ров ниже 60—80 °С приводит к их гелеобразованию, сопровождающемуся резким возрастанием вязкости. В прядильные р-ры вводят 1—2% (от массы полимера) термостабилизатора, а также пигменты и светостабилизаторы. При растворении в диметилформамиде, кроме того, необходимо добавлять к-ты или комплексобразователи, связывающие продукты гидролиза растворителя (амины), являющиеся активными катализаторами деструкции поливинилхлорида. Растворение перхлорвиниловой смолы и сополимера винилхлорида с винилацетатом или акрилонитрилом в ацетоне проводят при нормальных темп-рах.

Осадительными ваннами при формовании П. в. из р-ров в диметилформамиде, ацетоне и тетрагидрофуране служат смеси растворителей с водой; при формовании

Физические свойства поливинилхлоридных волокон

Показатели	Атактич. поливинилхлорид			Поливинилхлорид повышенной стереорегулярности	Перхлорвиниловая смола	Смесь поливинилхлорида и хлорированного поливинилхлорида (70—72% хлора)	Сополимер винилхлорида с винилацетатом	Сополимер винилиденхлорида с винилхлоридом
	волокно без термофиксации	волокно термофиксированное (под натяжением)	волокно термофиксированное (в свободном состоянии)					
Толщина, <i>текс</i>	0,15—0,5	0,15—0,5	0,2—0,6	0,15—0,5	0,15—0,5	0,2—0,6	0,15—0,4	—
Диаметр, <i>мкм</i>	6—10	6—10	7—12	6—10	5,6—10	7—10	3,5—8	500—1000
Прочность при растяжении, <i>гс/текс</i>	22—30	20—25	10—12	30—35	14—17	15—18	10—12	20—22
Относительное удлинение, %	15—25	15—30	120—180	40	25—45	40—60	100—120	15—25
Прочность в петле, % от прочности при растяжении	60—70	40—50	90—95	60—70	40—60	90—95	85—90	—
Темп-ра начала усадки, °С	75—80	80—85	95—105	110—130	80—90	110	65—67	0
Усадка в кипящей воде за 30 мин, %	45—55	35—40	0	0	20—25	0	55—65	0
Влагопоглощение (при относительной влажности воздуха 65% и 20 °С), %	—	0	0	0	0	0	0,5	0

из р-ров в циклогексаноне — смесь растворителя, воды и спирта (обычно этилового).

Жгут свежесформованного волокна, содержащего остатки растворителя, вытягивают при нормальной темп-ре в 2—8 раз. Затем волокно отмывают от растворителя, вытягивают в 1,2—3,0 раза при повышенных темп-рах, сушат, гофрируют, режут на штапельки и обрабатывают антистатич. препаратами.

По мокрому способу получают в основном штапельные волокна (число отверстий в фильере до 50 000, скорость формования 5—20 м/мин). Нити этим способом в пром-сти производят только из перхлорвиниловой смолы (число отверстий фильеры от 40 до 100, скорость формования 25—60 м/мин).

При экструзионном способе формирования полимер, переведенный в результате нагрева в пластичное состояние, продавливают через фильеру шнеком. Этим способом получают моноволокно и щетицу, а в опытном масштабе нити.

Волокна из сополимеров винилиденхлорида с винилхлоридом получают только экструзионным способом. Темп-ра нагрева сополимера в зоне шнека составляет 130—170 °С, давление перед фильерой — 15—25 Мн/м² (150—250 кгс/см²). В сополимер вводят стабилизаторы, напр. феноксипропиленоксид (1—2% от массы полимера). Быстрая кристаллизация сополимера при темп-рах выше температуры стеклования затрудняет вытяжку волокон. Поэтому волокна после формования быстро охлаждают («закачивают»), а затем, для достижения необходимой прочности, проводят холодную вытяжку уже закаленного волокна. Синтез высокоэффективных термостабилизаторов и усовершенствование конструкции экструдеров могут привести к тому, что экструзионный способ станет основным для производства П. в.

Обычно П. в. окрашивают в массу по общепринятой схеме (см. *Крашение химических волокон в массу*). Кроме того, П. в. можно окрашивать с поверхности, применяя дисперсные красители (азокрасители, производные антрахинона или нафтохинона), а также кубовые красители в форме кубозолей. Для получения глубоких окрасок процесс ведут при повышенной темп-ре (~100 °С), применяя вещества, разрыхляющие структуру полимера (см. *Крашение волокон*).

Свойства. П. в. обладают высокой химич. стойкостью (особенно волокна из гомополимера), очень низкой тепло- и электропроводностью, негорючи, устойчивы к действию микроорганизмов. Для П. в., не подвергнутых термофиксации, характерна высокая усадка, достигающая для волокон из атактич. гомополимера в кипящей воде 55% (от первоначальной длины). Термофиксация П. в. при темп-рах на 20—60 °С выше темп-ры стеклования значительно уменьшает усадку. Физич. показатели П. в. зависят в основном от вида

исходного сырья и характера последующей обработки (таблица).

Применение. П. в. в чистом виде применяют для производства фильтровальных и негорючих драпировочных тканей, спецодежды, нетканых изделий, технич. войлока, а также различных теплоизоляционных материалов, используемых при низких темп-рах. Способность П. в. накапливать высокий отрицательный электростатич. заряд используют для изготовления из них лечебного белья. В смесях с другими волокнами П. в. часто применяют для достижения «эффекта усадочности». Из таких смесей изготавливают ткани повышенной плотности, рельефные ткани, ковры, искусственную кожу, замшу, пушистые трикотажные изделия. Волокна из гомополимера повышенной синдиотактичности и из смесей поливинилхлорида с нек-рыми полимерами (ацетилцеллюлозой, хлорированным поливинилхлоридом с содержанием хлора 70—72%) после термофиксации не усаживаются даже при темп-рах 100—130 °С и используются для изготовления широкого ассортимента изделий.

В 1971 объем мирового производства П. в. составил 1,5—2% от общего производства синтетич. волокон. Дешевизна и доступность исходных полимеров, разработанные в последние годы экономичные и безопасные методы формования (в частности, из р-ров в диметилформамиде), создание П. в. с повышенной теплоустойчивостью (напр., из полимера повышенной стереорегулярности и смесей полимеров), по-видимому, обусловят дальнейшее увеличение как абсолютного объема производства П. в., так и их доли в общем выпуске синтетич. волокон.

П. в. выпускают в различных странах под след. торговыми названиями: П В Х - волокно (СССР), ровиль, фибровиль (Франция), тевиرون (Япония), мовиль (Италия) — из гомополимера; хлорин (СССР), пивиадид (ГДР) — из перхлорвиниловой смолы; Т П В Х - волокно (СССР), левин (Италия) — из поливинилхлорида повышенной синдиотактичности; ацетохлорин (СССР) — из смеси поливинилхлорида с ацетилцеллюлозой; клевиль (Франция) — из смеси поливинилхлорида с хлорированным продуктом (содержание хлора до 70—72%); виньон (США) — из сополимеров винилхлорида с винилацетатом или акрилонитрилом; саран (США), совиден (СССР) — из сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом.

Промышленное производство П. в. было впервые освоено в 1936 в Германии (из перхлорвиниловой смолы) и в 1938 в США (из сополимеров винилхлорида). Промышленный выпуск волокон из гомополимера впервые освоен в 1950 во Франции.

Лит.: Фихман В. Д., Поливинилхлоридные волокна, в кн.: Карбоценные синтетические волокна, под ред. К. Е. Пе-

репелкина, М., 1973; Геллер Б. Э., Химия и технология хлорированного волокна, М., 1958; Монкрифф Р. У., Химические волокна, пер. с англ., М., 1964; Косч Р. А., Textilveredlung, № 6, 318 (1968). В. Д. Фихман.

ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЕ ПЛАСТМАССЫ [poly(vinyl chloride) plastics, Polyvinylchloridplaste, plastiques de chlorure de polyvinyle]. К этой группе обычно относят материалы на основе поливинилхлорида (ПВХ) или сополимеров, содержащих более 50% винилхлорида. П. п. составляют ок. 25% общего мирового производства полимерных материалов. Широкое распространение этих пластмасс и быстрый рост их производства (ок. 20% в год) обусловлены сравнительно низкой стоимостью, хорошими физико-механич. и электр. свойствами, химич. стойкостью, способностью к модификации свойств (при введении различных добавок), а также возможностью получения из них материалов и изделий практически всеми известными способами переработки термопластов (см. *Переработка пластических масс*).

Состав и свойства. В П. п. для повышения их стабильности (особенно термостабильности) и улучшения перерабатываемости, а также с целью модификации свойств материала вводят значительные количества различных ингредиентов — пластификаторы, термо- и светостабилизаторы, наполнители, красители, модифицирующие полимеры (модификаторы), смазки, добавки, придающие специальные свойства (напр., фунгициды, антипирены, антистатики, осветлители). Ассортимент этих ингредиентов очень широк. Выбор их определяется назначением материала, условиями его эксплуатации и переработки, стоимостью и пр.

Выбор п о л и м е р а обусловлен, как правило, предполагаемым методом переработки и уровнем требуемых свойств пластмассы. При этом определяющими факторами являются тип полимера, его мол. масса, размеры и морфология частиц порошка (см. *Винилхлорида полимеры*). Для пластмасс, перерабатываемых каландрованием, экструзией, литьем под давлением и др. методами, применяют обычно суспензионный или блочный ПВХ, хотя в отдельных случаях используют и эмульсионный полимер.

Мол. масса полимера определяет уровень физико-механич. свойств конечного продукта и возможность его переработки. Чем выше мол. масса, тем выше прочностные свойства пластмассы, но тем сложнее переработка. Морфология частиц порошка имеет особенно большое значение для переработки пластмасс, содержащих пластификаторы. Для получения пластмасс высокого качества желательно применение пористого ПВХ с морфологически однородными зернами. Для получения пластизолой (см. *Пасты полимерные*) применяют обычно эмульсионный или т. наз. микросуспензионный ПВХ со специальными характеристиками. Для облегчения переработки, особенно жестких П. п., при их приготовлении применяют (самостоятельно или как добавки к ПВХ) сополимеры винилхлорида с винилацетатом, пропиленом или акриловыми мономерами. Содержание сомономера не превышает 10—15%.

П л а с т и ф и к а т о р ы вводят в П. п. с целью получения материалов, мягких при обычных темп-рах и обладающих хорошими свойствами при низких темп-рах. Небольшие количества пластификаторов вводят в П. п. для облегчения их переработки. В зависимости от растворяющей способности по отношению к ПВХ *пластификаторы* можно разделить на первичные и вторичные. К первичным относят пластификаторы, хорошо совмещающиеся с ПВХ и сохраняющие эту совместимость в условиях эксплуатации материала: сложные эфиры фталевой, себаценовой, адипиновой и др. двухосновных к-т, а также ряд сложных эфиров фосфорной к-ты и др. Их вводят в количестве 5—50% от массы ПВХ (в зависимости от требуемых свойств П. п.). Вторичные пластификаторы (хлорированные парафины и нек-рые высококипящие ароматич. углево-

дороды) ограниченно совместимы с ПВХ; их самостоятельно не применяют, а заменяют ими часть первичных пластификаторов (в зависимости от свойств последних до 50%) с целью снижения стоимости материала или придания ему специальных свойств.

В пластмассах, к-рые должны обладать стойкостью по отношению к экстрагирующим средам, применяют полимерные пластификаторы. Такие пластификаторы, как эпоксиалкилфталаты, эпоксиалкилстеараты, обладают стабилизирующим действием. Слабый стабилизирующий эффект оказывает также ряд обычных пластификаторов. В нек-рых спец. случаях используют пластификаторы, способные к полимеризации, напр. полиглицольдиметакрилаты. При этом в П. п. перед переработкой вводят инициаторы полимеризации. Пластмассы, содержащие пластификаторы, часто наз. *пластикатами*.

Т е р м о с т а б и л и з а т о р ы вводят в пластмассы на основе ПВХ с целью снижения интенсивности деструкции полимера при переработке, в результате к-рой материал окрашивается; при глубоком разложении у него ухудшаются свойства. Для сохранения эксплуатационных свойств материала введение термостабилизаторов обязательно только в тех случаях, если материал предназначен для использования при высоких темп-рах или подвергается дополнительной тепловой обработке, напр. при формовании, сварке.

Применяемые для ПВХ стабилизаторы можно разделить на след. группы: а) свинцовые, б) оловоорганические, в) барий-кадмий-цинковые, г) кальций-цинковые. Помимо этих основных стабилизаторов, применяют также вторичные — эпоксисоединения, фосфиты, соединения фенольного типа.

С в е т о с т а б и л и з а т о р ы (обычно производные бензофенона, бензотриазола и др.) вводят в материалы, предназначенные для эксплуатации вне помещений. В основном их действие сводится к поглощению активной части излучения и экранированию полимера.

Помимо стабилизаторов, применяемых для защиты полимера, в пластмассы на основе ПВХ вводят а н т и о к с и д а н т ы, основная роль к-рых — защита пластификаторов и модификаторов от окисления при высоких темп-рах.

Количество стабилизатора зависит от его эффективности и от нек-рых побочных воздействий, к-рые он может оказывать на свойства П. п. Основные стабилизаторы вводят в количестве 1—3% (реже 5%). Иногда вводят большие количества стабилизаторов; в этих случаях они выполняют роль и наполнителей. Для придания П. п. определенного комплекса свойств используют смеси стабилизаторов. Вторичные стабилизаторы, светостабилизаторы и антиоксиданты добавляют в значительно меньших количествах, чем основные стабилизаторы.

Введение н а п о л н и т е л е й в П. п. обусловлено гл. обр. стремлением к снижению их стоимости, а также возможностью придания им различных свойств (напр., непрозрачности, светостойкости, увеличения электрич. сопротивления, повышения твердости и др.). Выбор наполнителя зависит от требований, предъявляемых к свойствам материала и его стоимости. При этом необходимо учитывать, что зависимость нек-рых свойств пластмасс от содержания наполнителя проходит через максимум (напр., прочность, электрич. проводимость), а изменение др. происходит равномерно.

В качестве наполнителей применяют каолин, тальк, асбест, слюду, мел, диатомовую землю, сульфат бария и др. В ряде случаев поверхность наполнителей предварительно обрабатывают веществами, улучшающими взаимодействие их с полимером. Количество наполнителя в П. п. может колебаться от 2—3 до 100% и более (от массы ПВХ) в зависимости от природы наполнителя и назначения П. п.

Растворимые в полимере органич. красители применяются сравнительно редко для окрашивания П. п., гл. обр. прозрачных. Их основной недостаток — невысокая стойкость и миграция. Наиболее употребительны минеральные и органич. пигменты (см. *Красители*). Помимо спектральных характеристик, термо- и светостойкости, существенно важна дисперсность пигментов, от к-рой зависит равномерность окрашивания материала.

Модификаторы добавляют к ПВХ (в количестве 10—15%) с целью улучшения его перерабатываемости и повышения ударной вязкости. В качестве модификаторов ПВХ применяют акриловые сополимеры (обычно тройные сополимеры акрилонитрила с бутадиеном и стиролом), хлорированный полиэтилен и каучуки.

Наилучшие свойства П. п. достигаются при определенной фазовой морфологии смеси (оптимальной дисперсности модификатора, степени агрегирования его частиц и т. д.) и оптимальной прочности связи между частями модификатора и ПВХ. Если показатель преломления модификатора равен показателю преломления ПВХ или достаточно близок к этому значению, то получают прозрачные пластмассы, обладающие высокой ударной вязкостью. Несмотря на некое снижение физико-механич. свойств и теплостойкости, модифицированные пластмассы находят широкое применение благодаря пониженной хрупкости при обычных и низких темп-рах.

Смазки — необходимый компонент всех жестких (не содержащих пластификатора) П. п. В ряде случаев смазки вводят также и в пластифицированные материалы. Смазками могут служить низкомолекулярные или полимерные вещества, плохо совмещающиеся или несовмещающиеся с ПВХ. В зависимости от степени совместимости с ПВХ смазки обычно подразделяют на внешние и внутренние, хотя это деление в известной мере условно. Внешние смазки (напр., парафины, воска, низкомолекулярный полиэтилен) выделяются из расплава на поверхность раздела расплав — стенки перерабатывающего оборудования, уменьшая внешнее трение. Внутренние смазки (моноэфир глицерина, стеараты металлов и др. мыла) остаются в расплаве; распределяясь между элементами надмолекулярной структуры полимера, они оказывают влияние на вязкость расплава и распределение скоростей течения по профилю канала. Для достижения максимального эффекта часто используют комбинации различных смазок. Смазки эффективны в малых концентрациях, их содержание обычно не превышает 1%, но, тем не менее, они оказывают заметное влияние на физико-механич. свойства материала.

В П. п., предназначенные для эксплуатации в специальных условиях, помимо перечисленных выше ингредиентов, часто вводят дополнительные добавки. П. п., как и многие др. полимерные материалы, подвержены воздействию бактерий и грибов. Для предотвращения этого воздействия используют фунгициды: неорганич. соединения мышьяка и меди, оловоорганич. соединения, меркаптаны и четвертичные аммониевые соединения. Общее содержание их в пластмассе может колебаться от 0,1 до 5%.

ПВХ — негорючий полимер благодаря высокому содержанию в нем хлора. Однако при добавлении 25% пластификатора полимер становится горючим. В связи с этим в пластифицированные материалы иногда добавляют (в количестве 1—3%) антипирены — соединения фосфора (обычно сложные эфиры фосфорной кислоты), трехокись сурьмы (см. *Антипирены*).

Для предотвращения накопления электростатич. зарядов на поверхности изделий из П. п. используют антистатики: производные четвертичных аммо-

ниевых оснований, длинноцепочечные алифатич. амины и амиды в количестве от 0,5 до 1,5%. Поскольку антистатики по химич. природе сходны со смазками и могут обладать смазывающим действием, содержание этих двух компонентов материала должно быть скорректировано. См. также *Антистатики*.

Для придания прозрачным П. п. привлекательного вида, в частности для компенсации желтоватого оттенка, в них вводят так наз. осветлители, напр. тинопал, белфор (в очень малых количествах — от 0,001 до 0,05%, т. к. они ускоряют световое старение пластмассы). Действие осветлителей основано на том, что они люминесцируют голубоватым светом при возбуждении ультрафиолетовой частью спектра.

Получение. П. п. представляют собой сложные многокомпонентные системы с весьма разнообразными видами взаимодействий между ингредиентами. В значительной мере свойства пластмассы зависят от условий ее получения. Независимо от того, в какой конечной форме получают пластмассу, начальными стадиями технологич. процесса являются смешение и гомогенизация. Цель этих операций — приведение всех компонентов смеси в мелкодисперсное состояние, обеспечивающее получение изделий и материалов нужного качества при последующей переработке. Различают два основных типа процессов смешения и гомогенизации. К первому можно отнести смешивание и гомогенизацию в расплавленном состоянии. В этом случае предварительно грубо смешанные компоненты перетираются и перемешиваются в тяжелых смесителях интенсивного действия, напр. на вальцах, в смесителях типа Бенбери или в мощных компаундирующих экструдерах. В случае смесей, не содержащих трудно перерабатываемых добавок, для компаундирования применяют обычные экструдеры. Темп-ра массы при этом повышается, гл. обр. вследствие внутреннего трения. Расплавленная масса после этого поступает на формование изделий или на гранулирование. Этот метод наиболее пригоден для получения П. п. с высоким содержанием наполнителей или модификаторов, а также для переработки отходов пластмасс на основе ПВХ.

Второй метод, получивший название метода «сухих смесей», заключается в добавлении жидких и твердых добавок к ПВХ и перемешиванию их в легких быстросходных или тихоходных смесителях до получения легко сыпучей порошкообразной смеси, в к-рой ингредиенты распределены достаточно равномерно для последующей переработки обычными методами. Этот способ предъявляет ряд специфич. требований к сырью, особенно к ПВХ. Преимущество этого метода в том, что в процессе приготовления смеси полимер подвергается значительно меньшему термич. воздействию, чем при компаундировании расплава. Методом сухого смешения перерабатывают смеси, не содержащие больших количеств наполнителей и др. трудно перерабатываемых добавок. В этом случае ПВХ должен быть достаточно пористым, чтобы обеспечить полное поглощение пластификатора и др. жидких добавок. Желательно, чтобы частицы полимера были крупными (сыпучесть смеси должна быть высокой). Существуют также специальные приемы агломерирования порошкообразной смеси для обеспечения высокой сыпучести и повышения насыпной массы смеси. См. также *Смесители*, *Смешение*.

При получении П. п. пластизольным методом (см. *Пасты полимерные*) смесь ингредиентов с ПВХ пастообразной консистенции заливают в форму, наносят на какую-либо основу или пропитывают ею ткань, а затем путем нагревания и последующего охлаждения переводят в монолитное состояние, в к-ром реализуются требуемый комплекс свойств. К этому методу, в известной степени, близок способ получения пористых П. п. (см. *Пенополивинилхлорид*).

Переработка. Порошкообразные или гранулированные П. п. можно перерабатывать на всех видах современного перерабатывающего оборудования. Один из наиболее важных методов переработки П. п. — *каландрование*. Его можно осуществлять при довольно высоких значениях вязкости расплава. Этим методом обычно перерабатывают полимеры высокой мол. массы, высоконаполненные композиции как пластифицированные, так и непластифицированные.

Многие П. п. перерабатывают *экструзией* (на одношнековых, двухшнековых и многошнековых экструдерах). Для переработки непластифицированных материалов предпочтительно использовать экструдеры с вакуумным отсосом. Для эффективной переработки применяют шнеки специальной конструкции, приспособленные для мягких или жестких пластмасс. Все более широкое признание для производства полых объемных изделий из П. п. получает метод экструзии с выдуванием.

Литье под давлением также применимо для получения изделий из П. п. В этом случае обычно применяют машины шнекового типа, причем рекомендуют специальные шнеки. Листовые материалы, полученные каландрованием или экструзией, легко перерабатывают в изделия методами *вакуумирования*, *пневмоформования* и *штампования*.

Применение. Одна из наиболее важных областей использования П. п. — производство электроизоляционных материалов (см. *Пластикат*), на к-рое расходуется 10—20% общего производства ПВХ.

П. п. широко применяются в строительстве для изготовления деталей окон и дверей, плинтусов, *покрытий для полов*, водосточных желобов и труб, элементов сантехнич. оборудования (см. *Полимеры в строительстве*). Для этих целей расходуется 10—25% общего количества ПВХ.

В количестве 7—10% общего производства ПВХ расходуется на изготовление одежды, обуви (см., напр., *Кожа искусственная*). Значительные количества П. п. применяются для производства различных деталей в автомобильной, вагоностроительной и самолетостроительной пром-сти. Ок. 5% ПВХ расходуется на изготовление граммпластинок, не менее 5% — на изготовление различных упаковочных материалов и тары, в том числе для пищевых продуктов (см. *Полимеры в пищевой промышленности*). П. п. применяются также в химическом машиностроении (см. *Полимеры в машиностроении*, *Винипласт*), в медицине (см. *Полимеры в медицине*), в сельском хозяйстве, особенно в виде пленок (см. *Полимеры в сельском и водном хозяйстве*, *Поливинилхлоридные пленки*), для изготовления игрушек (см. *Пласти полимерные*), спортивных принадлежностей, канцелярских товаров, товаров домашнего обихода.

Лит.: Хувинк Р., Ставерман А. [сост.], Химия и технология полимеров, пер. с нем., т. 2, ч. 1, М., 1965; Минскер К. С., Федосеева Г. Т., Деструкция и стабилизация ПВХ, М., 1972; Голдинг Б., Химия и технология полимерных материалов, пер. с англ., М., 1963.

Б. П. Штаркман.

ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЕ ПЛЕНКИ [poly(vinyl chloride) films, Polyvinylchloridfilme, films de chlorure de polyvinyle].

П. п. подразделяют на пленки общетехнического назначения и пленки для пищевой и медицинской промышленности, к к-рым предъявляют повышенные токсикологические требования.

Состав. В композицию, предназначенную для получения пленок, кроме полимера и стабилизатора, могут входить пластификаторы, пигменты, смазки и некоторые др. добавки. Содержание и химическая природа отдельных ингредиентов, входящих в такие композиции, в основном те же, что и в *винипласте* и *пластикате*. В зависимости от содержания пластификатора

различают пленки жесткие (0—5% пластификатора), полужесткие (5—15%) и мягкие (более 15%). Мягкие пленки в СССР наз. *пленочным пластикатом*, жесткие — *пленочным винипластом*. В производстве пленочного пластика применяют суспензионный поливинилхлорид с мол. массой 60 000—75 000, в производстве пленочного винипласта — с мол. массой ок. 50 000. Для получения пленок используют также саран — сополимеры винилхлорида с винилиденхлоридом, содержащие 75—90% последнего (см. *Поливинилиденхлоридные пленки*). Выбор стабилизирующей системы зависит от назначения пленочного материала. Для пластифицированных пленок применяют стабилизаторы на основе соединений бария и кадмия в сочетании с эпоксидными стабилизаторами-пластификаторами, органич. фосфитами и добавками для уменьшения фотохимич. деструкции (напр., производными бензофенона или бензотриазола); возможно применение карбоксилатов диалкилолова в сочетании с солями жирных к-т бария и кадмия. В жесткие пленки, помимо этих стабилизирующих систем, вводят меркаптиты и тиогликоляты диалкилолова и основные свинцовые соли (стеараты, сульфаты и фосфиты). В производстве нетоксичных П. п. используют кальций-цинковые стабилизаторы в комбинации с эпоксидированным соевым маслом и низкотоксичными добавками для уменьшения фотохимич. деструкции (подробнее о составе композиций на основе поливинилхлорида см. *Поливинилхлоридные пластмассы*).

Производство. Наиболее распространенные технологич. методы переработки поливинилхлорида в пленки — вальцево-каландровый и экструзионный (см. *Пленки полимерные*). В обоих случаях первой операцией является смешение полимера с др. компонентами композиции в *смесителе* любого типа в течение 25—60 мин (в зависимости от конструкции смесителя и рецептуры). Порядок введения компонентов и температурные условия смешения определяются рецептурой и скоростью поглощения пластификатора полимером.

При вальцево-каландровом способе обработка смеси на фрикционных вальцах (при 160—170 °С для винипласта и 155—185 °С для пластика) предназначена для придания ей однородности и пластичности. При каландровании вальцованной массы из нее удаляется воздух, материал уплотняется и получаются листы или непрерывная лента заданной толщины и ширины. Этот процесс осуществляют на 3—5-валковых *каландрах*; температура первого валка обычно 155 °С, последнего — 170 °С при переработке винипласта или соответственно 155 и 185 °С при переработке пластика. Правильный выбор и постоянство температур переработки необходимы во избежание разнотолщинности пленки. Каландрированная пленка имеет преимущественную ориентацию макромолекул вдоль полотна.

При *экструзионном* способе в зависимости от конструкции головки экструдера П. п. получают в виде: 1) тонкостенной трубы, к-рую затем раздувают с образованием пленочного рукава (рукавный метод), и 2) пленочного полотна, к-рое охлаждают на металлич. барабане или в водяной ванне (плоскощелевой метод). Рукавным методом получают очень тонкие пленки (толщина несколько *мкм*). Температурный режим экструзии зависит от состава композиции и конструкции головки. Темп-ру на выходе из головки поддерживают обычно в пределах от 155 до 185 °С. В ряде случаев для получения П. п. с заданными физико-механич. и физико-химич. свойствами применяют дополнительные технологические операции — вытяжку пленки, ее термич. обработку, дублирование с бумагой, тканями или др. пленками, нанесение на поверхность пленки специальных композиций, придающих ей липкость, гидрофильность или др. свойства.

Для специальных целей находят применение пленки, получаемые методом полива из растворов поливинилхлорида в тетрагидрофуране или циклогексаноне.

Свойства и переработка. П. п. обладают комплексом ценных свойств: химической стойкостью, высокими электроизоляционными свойствами, малой теплопроводностью, ограниченной горючестью, низкой влагопроницаемостью, хорошей атмосферостойкостью и микробиологич. устойчивостью. Светопрозрачные пленки пропускают до 90% коротковолнового излучения и 10% длинноволнового. Поэтому они более удобны для устройства теплиц, чем силикатное стекло, не пропускающее ультрафиолетового излучения.

П. п. перерабатывают в изделия методами вакуум- и пневмоформования, сваривают токами высокой частоты и склеивают при повышенных темп-рах. В таблице приведены нек-рые свойства П. п.

Свойства поливинилхлоридных пленок

Показатели	Жесткая поливинилхлоридная пленка	Пластифицированная поливинилхлоридная пленка
Плотность, г/см ³	1,37—1,45	1,2—1,6
Прочность при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²)	45(450)	14—28 (140—280)
Относительное удлинение, %	30—50	150—300
Водопоглощение за 24 ч при 20 °С, %	0,1—0,5	—
Уд. поверхностное электрич. сопротивление, Ом (ом)	100(10 ¹⁴)	—
Уд. объемное электрич. сопротивление, Ом·м (ом·см)	10(10 ¹⁵)	0,01—1 (10 ¹² —10 ¹⁴)
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 50 гц	0,01—0,05	0,1
Диэлектрич. проницаемость при 50 гц	3,2—4	4,2—4,5
Электрич. прочность, Мв/м, или кг/мм	15—35	6—12
Светопрозрачность (для прозрачных пленок), %	до 80	90

Применение. Относительная дешевизна, доступность сырья и возможность изменения свойств в широких пределах способствуют постоянному увеличению производства П. п. В США, Японии и Великобритании ок. 30% производимого поливинилхлорида используется для получения пленок.

П. п. применяют в качестве обычной и термоусадочной упаковки пищевых продуктов и промышленных товаров широкого потребления, а также в качестве тары для хранения и транспортировки различных жидкостей. В медицине пластифицированные П. п. используют для покрытия аппаратуры, соприкасающейся с кровью, при изготовлении тары для хранения крови и повязок, применяемых при пластич. операциях, и во многих др. случаях.

В сельском хозяйстве П. п. используют для устройства теплиц, в к-рых легко поддерживать благоприятный для растений темп-рный режим, высокую относительную влажность и освещенность. В качестве материала для теплиц П. п. более долговечны (срок их службы до 3 лет), чем полиэтиленовые пленки, и, кроме того, в отличие от последних они не подвергаются необратимому загрязнению. Использование П. п. для силосования сочных кормов, упаковки удобрений, изготовления надувных переносных складов, устройства противофильтрационных экранов на оросительных каналах и для других нужд позволяет значительно снизить себестоимость сельскохозяйственной продукции (см. также *Полимеры в сельском и водном хозяйстве*). П. п. используют в строительстве жилых и общественных зданий. Водостойкие пленки применяют для гидроизоляции кровель, фундаментов, парозащиты, в теплоизоляционных прокладках и вкладышах, для защитных

укрытий строящихся объектов и др. П. п. могут служить заменителями стекла.

С помощью П. п. можно производить консервацию машин и механизмов для защиты от коррозии. Дублированные с тканями П. п. могут заменить брезент при укрытии крупногабаритных изделий, строящихся сооружений, стоящих в доках судов и т. д.

Транспортные ленты, имеющие вместо резиновой обкладки пленочные покрытия из поливинилхлорида, более стойки к атмосферным влияниям и воздействию агрессивных сред, обладают высокой износостойкостью и прочностью на раздир. П. п. удобны для изготовления средств индивидуальной защиты, поскольку они не поглощают радиоактивные загрязнения и хорошо очищаются от них, не пропускают токсичных веществ и свинцовой пыли.

Лит.: Козлов П. В., Брагинский Г. И., Химия и технология полимерных пленок, М., 1965; Такахаши Г., Пленки из полимеров, пер. с япон., Л., 1971; Encyclopedia of polymer science and technology, N. Y.—[a. o.], v. 2, 1965, p. 353; v. 14, 1971, p. 438, 441.

Ю. В. Овчинников, Г. Т. Федосеева, В. Ф. Сливаева.

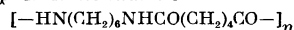
ПОЛИВИНИЛЦИКЛОАЛКАНЫ — см. Винилциклоалканов полимеры.

ПОЛИВИНИЛЦИКЛОГЕКСАН — см. Винилциклоалканов полимеры.

ПОЛИВИНИЛЦИКЛОПЕНТАН — см. Винилциклоалканов полимеры.

ПОЛИВИНИЛЦИКЛОПРОПАН — см. Винилциклоалканов полимеры.

ПОЛИГЕСАМЕТИЛЕНАДИПИНАМИД, полиамид-6,6 [poly(hexamethylene adipamide), Polyhexamethylenadipamid, polyhexaméthylène adipamide] — линейный алифатич. полиамид



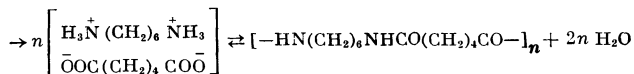
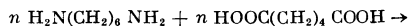
Свойства. П. — твердый роговидный кристаллич. полимер белого цвета, без запаха; мол. масса составляет 15 000—25 000. В обычных растворителях (напр., спиртах, сложных эфирах, кетонах, алифатич. и ароматич. углеводородах) П. нерастворим; растворяется в конц. H₂SO₄, уксусной и муравьиной к-тах, фторированных спиртах и фенолах. При нагревании к-ты (напр., серная, соляная, муравьиная) вызывают гидролиз П. Полимер устойчив к действию масел, разб. и конц. р-ров щелочей. При темп-рах выше 350 °С П. разлагается с выделением газообразных продуктов: окиси и двуокиси углерода, аммиака. П. сильно поглощает влагу (поглощение воды при насыщении составляет 9—10%). П. — самозатухающий полимер. Он обладает высокой прочностью, абразивостойкостью и значительно более высокой термостойкостью, чем большинство др. алифатич. полиамидов. При низкой влажности П. — хороший электроизоляционный материал. Ниже приведены нек-рые свойства П.:

Плотность при 20 °С, г/см ³	1,14
Показатель преломления n _D ²⁰	1,532
Темп-ра, °С	
плавления	264
размягчения	250
начала деформации	
под нагрузкой 1,85 Мн/м ² , или 18,5 кгс/см ²	75
под нагрузкой 0,46 Мн/м ² , или 4,6 кгс/см ²	200
хрупкости	от 25 до—30
Теплостойкость по Вика, °С	220—230
Теплостойкость по Мартенсу, °С	55—60
Уд. теплоемкость, кДж/(кг·К) [ккал/(кг·°С)]	1,68—2,1 [0,4—0,5]
Темп-рный коэфф. линейного расширения, °С ⁻¹	1·10 ⁻⁴
Теплопроводность, вт/(см·К) [кал/(см·сек·°С)]	0,25[6·10 ⁻⁴]
Усадка при литье, %	1,5
Прочность*, Мн/м ² (кгс/см ²)	
при растяжении	80(800)
при сжатии	46(460)
при изгибе	100(1000)

Модуль упругости при растяжении, Mn/m^2 (кгс/см ²)	3000(30 000)
Относительное удлинение *, %	80—100
Твердость по Бринеллю *, Mn/m^2 (кгс/см ²)	67—70 (670—700)
Электрич. прочность, $Mв/м$, или $кв/мм$	470
Уд. объемное электрич. сопротивление, ом·см	(1—4)·10 ⁻¹³
Диэлектрич. проницаемость при 60 гц(25°С)	4,6
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 60 гц (25°С)	0,04

* Для неориентированных образцов.

Получение. П. может быть получен поликонденсацией на границе раздела двух фаз или в расплаве гексаметилендиамины и адипиновой к-ты (в первом случае используют дихлорангидрид к-ты). В пром-сти П. получают поликонденсацией в расплаве соли гексаметилендиамины и адипиновой к-ты (т. н. соли АГ, или соли найлона-6,6). Использование соли АГ (вместо отдельно взятых компонентов) обеспечивает в процессе поликонденсации строгое соблюдение эквивалентного соотношения между диамином и дикарбоновой к-той и возможность получения П. необходимой мол. массы:



Соль АГ — кристаллич. порошок белого цвета, без запаха; т. пл. 190—191°С; растворима при комнатной темп-ре в воде, при нагревании — в метиловом и этиловом спиртах; нерастворима в эфире. Соль АГ получают смешением 60—80%-ного р-ра гексаметилендиамины и 20%-ного р-ра адипиновой к-ты в кипящем спирте. Выпавшую соль из охлажденной до комнатной темп-ры смеси отфильтровывают центрифугированием, промывают спиртом и сушат. В пром-сти соль АГ часто получают смешением стехиометрич. количеств адипиновой к-ты и гексаметилендиамины в водных р-рах. В этом случае исходные реагенты должны обладать высокой степенью чистоты, т. к. полученный водный р-р соли непосредственно используют для получения П.

Поликонденсацию соли АГ проводят в стальных автоклавах емкостью 1—6 м³ в атмосфере инертного газа (азота) по периодич. схеме. Водный р-р соли 50—60%-ной концентрации в присутствии регулятора мол. массы (напр., уксусной или адипиновой к-ты в количестве 0,2—0,5% от массы соли) нагревают сначала до 220°С (при этом давление достигает ~1,8 Mn/m^2 , или ~18 кгс/см²), а через 1—2 ч темп-ру повышают до 270—280°С и выдерживают при этой темп-ре и давлении ~1,8 Mn/m^2 в течение 1—1,5 ч. Затем в течение 1 ч давление снижают до атмосферного, после чего (спустя ~30 мин) опять повышают до ~1,8 Mn/m^2 . Циклы поликонденсации при повышенном и атмосферном давлении повторяют несколько раз, что обеспечивает перемешивание расплава парами воды, вскипающей при снижении давления. Иногда с целью получения П. более высокой мол. массы (~25 000) на последнем этапе поликонденсации применяют вакуум. Полученный П. выдвигают из автоклава сжатым азотом в виде ленты на барабан. Ленту после охлаждения измельчают в крошку.

Переработка и применение. П. перерабатывают литьем, литьем под давлением, экструзией и прессованием. Детали из П. можно сваривать (тепловой сваркой или токами высокой частоты) или склеивать р-рами этого же полимера в многоатомных фенолах или муравьиной к-те. Применяют П. гл. обр. для изготовления волокон. См. также Полиамидные волокна, Полиамидные пленки.

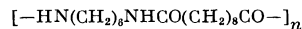
П. производится в различных странах под след. названиями: анид (СССР); найлон-6,6, зай-

тел-101 и зайтел-105 (США); марашил, лурон, сутрон, брулон (Великобритания); перлон Т, игамид А, энтернамид (ФРГ). По объему производства П. занимает первое место среди др. полиамидов.

Впервые П. получен У. Х. Карозерсом в 1931.

Лит.: Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Синтетические гетероцепные полиамиды, М., 1962, с. 429; Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла, пер. с англ., М., 1957, с. 115; Николаев А. Ф., Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, 2 изд., М.—Л., 1966, с. 600; Флойд Д. Е., Полиамиды, пер. с англ., М., 1960. В. В. Курашев.

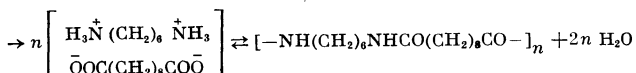
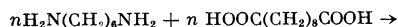
ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНСЕБАЦИНАМИД, полиамид-6,10 [poly(hexamethylene sebacamide), Polyhexamethylene sebacamid, polyhexaméthylène sébacamide] — линейный алифатич. полиамид



Свойства. П. — твердый роговидный кристаллич. полимер белого цвета, без запаха; мол. масса обычно составляет ~20 000. П. растворим в конц. минеральных к-тах, напр. H₂SO₄, муравьиной и уксусной к-тах, в фенолах и фторированных спиртах; устойчив к действию алифатич. и ароматич. углеводородов, спиртов, кетонов, масел, разб. и конц. р-ров щелочей; при нагревании гидролизуетея к-тами. П. менее гигроскопичен, чем полигексаметилендиципинамид (поглощение воды при насыщении составляет 3,5%). П. — самозатухающий полимер. Он характеризуется хорошими механич. и диэлектрич. свойствами, абразивостойкостью и устойчивостью к истиранию. Ниже приведены нек-рые свойства П.:

Плотность при 20°С, г/см ³	1,09—1,11
Темп-ра, °С	
плавления	213—220
начала деформации	
под нагрузкой 1,85 Mn/m^2 (18,5 кгс/см ²)	55
под нагрузкой 0,46 Mn/m^2 (4,6 кгс/см ²)	160
Теплостойкость, °С	
по Вика	195—205
по Мартенсу	60
Уд. теплоемкость, $кдж/(кг \cdot K)$ [$ккал/(кг \cdot ^\circ C)$]	1,68[0,4]
Теплопроводность, $вт/(м \cdot K)$ [$кал/(см \cdot сек \cdot ^\circ C)$]	0,21[5·10 ⁻⁴]
Темп-рный коэфф. линейного расширения, °С ⁻¹	15·10 ⁻⁵
Прочность, Mn/m^2 (кгс/см ²)	
при растяжении	45—60 (450—600)
при сжатии	70—90 (700—900)
при изгибе	70—90 (700—900)
Модуль упругости при растяжении, Mn/m^2 (кгс/см ²)	2110(21 100)
Ударная вязкость, $кдж/м^2$, или $кгс \cdot см/см^2$	100—120
Относительное удлинение, %	100—150
Твердость по Бринеллю, Mn/m^2 (кгс/см ²)	100—150 (1000—1500)
Уд. объемное электрич. сопротивление, ом·см	4,5·10 ⁻¹⁴
Тангенс угла диэлектрич. потерь	0,025—0,030

Получение. В промышленности П. получают поликонденсацией в расплаве соли гексаметилендиамины и себациновой кислоты (так называемая соль СГ, или соль найлона-6,10):



Соль СГ — кристаллич. порошок белого цвета, без запаха; т. пл. 170°С; она плохо растворима при комнатной темп-ре в воде; при нагревании растворяется в метиловом и этиловом спиртах, нерастворима в эфире. Получение соли СГ и ее поликонденсацию осуществляют аналогично получению и поликонденсации соли АГ (см. Полигексаметилендиципинамид).

Переработка и применение. П. перерабатывают литьем под давлением, экструзией и прессованием. Литьевые детали из П. могут быть сварены (тепловой сваркой или токами высокой частоты) либо склеены р-рами этого же полимера в многоатомных фенолах или в муравьиной к-те. П. применяют для изготовления изделий, характеризующихся хорошими механическими и антифрикционными свойствами (в машиностроении, при боростроении, авиационной, электротехнической и др. отраслях промышленности), изделий, стойких к действию щелочей, масел и углеводов, а также волокон и пленок. См. также *Полиамидные волокна, Полиамидные пленки.*

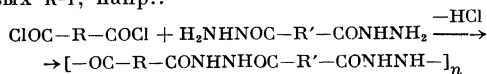
П. производится в ряде стран под след. названиями: полиамид-6,8 (СССР), найлон-6,10, зайтел-31, зайтел-33 (США), перлон Н, энтернамид С (ФРГ). По масштабам производства П. значительно уступает др. полиамидам из-за относительно высокой стоимости себестоимости к-ты, получаемой из касторового масла. П. впервые получен У. Х. Карозером в 1936.

Лит.: Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Синтетические гетероцепные полиамиды, М., 1962, с. 438, Nesmejanow A. [а. о.], Chem. Technik, 9, № 3, 139 (1957).

ПОЛИГИДРАЗИДЫ (polyhydrazides, Polyhydrazide, polyhydrazides) — линейные полимеры, содержащие в основной цепи макромолекулы гидразидные группировки —CONHNOC— или —CONHNH—. П. можно рассматривать как *полиамиды*, полученные из неорганического диамина (гидразина) и дикарбоновых кислот.

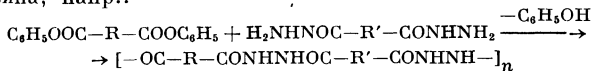
П. получают поликонденсацией по след. схемам:

1. Из дигидразидов дикарбоновых к-т или гидразингидрата (NH₂—NH₂·H₂O) и дихлорангидридов дикарбоновых к-т, напр.:



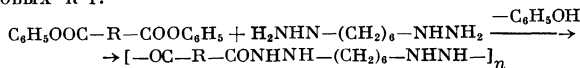
где R и R' — алифатич. или ароматич. радикалы. Реакцию осуществляют в р-ре, напр. в гексаметилфосфорамиде (0—5 °С), N-метилпирролидоне (—20 °С) или N,N-диметилацетамиде (—20 °С). Алифатич. П. в процессе синтеза выпадают из реакционной смеси (ввиду нерастворимости данных о их мол. массе нет). Мол. масса ароматич. П. сравнительно высока (приведенная вязкость $\eta_{\text{пр}} \geq 1 \text{ дЛ/г}$).

2. Из дифениловых эфиров дикарбоновых к-т и дигидразидов дикарбоновых к-т или безводного гидразина, напр.:



где R и R' — алифатич. радикалы. Реакцию проводят в N,N-диметилформамиде при 110—150 °С. В этом случае образуются П. сравнительно низкой мол. массы.

3. Из дигидразинов и дифениловых эфиров дикарбоновых к-т:

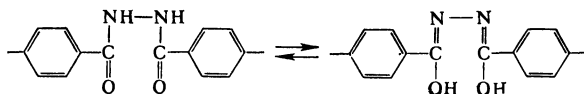


где R — алифатич. или ароматич. радикалы. Реакцию осуществляют в N,N-диметилформамиде при 100 °С или в расплаве при 120—130 °С.

П., как правило, — аморфные вещества белого цвета. Наиболее подробно изучены ароматич. П. Они кристаллизуются при кипячении в N,N-диметилацетамиде, диметилсульфоксиде и др. растворителях, способных разрушать водородные межмолекулярные связи; кристаллизация наблюдается также при ориентационной вытяжке пленок и волокон. Аморфные ароматич. П. растворяются в диметилсульфоксиде, тетраэтиленсульфоне, гексаметилфосфорамиде, N,N-диметилацетамиде. Их температуры размягчения лежат в интервале

300—350 °С. При темп-рах выше 250 °С они отщепляют воду с образованием поли-1,3,4-оксадиазолов.

При действии на ароматич. П. оснований (рН 10—12) гидразидные группы способны переходить в енольную форму



к-рая с солями Ni²⁺, Ca²⁺, Ag⁺, Pb²⁺ образует полимерные хелаты. К действию сильных минеральных к-т ароматич. П. неустойчивы.

При обработке П. анилином в полифосфорной к-те при 200 °С в течение 140 ч образуются поли-(4-фенил)-1,2,4-триазолы (см. *Политриазолы*).

При взаимодействии ароматич. П. с пятисернистым фосфором в среде кипящего пиридина происходит постепенное замещение кислорода серой с образованием полиоксатиагидразида и политиагидразида. Политиагидразиды плохо растворяются, термически неустойчивы и легко превращаются в политиадиазолы.

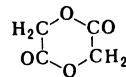
Формованием из р-ров ароматич. П. можно получать прочные эластичные пленки и волокна. Напр., из сополигидразида регулярного строения на основе изо- и терефталевой к-т получено волокно с прочностью 6 г/текст и относительным удлинением 14%. П. используют в качестве форполимеров при получении поли-1,3,4-оксадиазолов и изделий из них (см. *Полиоксадиазолы*).

Алифатич. П. на основе дигидразидов и дихлорангидридов дикарбоновых к-т легко превращаются в поли-1,3,4-оксадиазолы уже при 150 °С, а при 200—260 °С циклодегидратация заканчивается за 2—4 ч. Алифатич. низкомолекулярные П. из дифениловых эфиров и дигидразидов дикарбоновых к-т плавятся при 285—290 °С. В расплаве при 290—300 °С одновременно происходит рост основной полимерной цепи и циклодегидратация, приводящие к образованию поли-1,3,4-оксадиазолов сравнительно высокой мол. массы. Алифатич. П. на основе дигидразинов и дифениловых эфиров дикарбоновых к-т не способны циклизироваться; они растворяются в гексаметилфосфорамиде, этиленхлоргидрине и частично в N,N-диметилформамиде и хлороформе. Эти П. очень гигроскопичны (расплавляются на воздухе).

Лит.: Фрейзер А. Г., Высокопрочные полимеры, М., 1971; Коршак В. В., Термостойкие полимеры, М., 1969; Ли Г., Стоффи Д., Невилл К., Новые линейные полимеры, пер. с англ., М., 1972. Д.Р.Турр.

ПОЛИГЛИКОЛИД (polyglycolide, Polyglykolid, polyglycolide).

Гликолид (Г.) — внутренний циклический эфир (дилактон) гликолевой кислоты, 2,5-дикето-1,4-диоксан; кристаллическое вещество белого цвета; т. пл. 84—85 °С, сублимируется при 80—84 °С (при 133, 322 н/м², или 1 мм рт. ст.). Г. растворим в бензоле, этилацетате и др. органических растворителях; полимеризуется и сополимеризуется с рядом виниловых и гетероциклических мономеров.



Г. получают вакуумной перегонкой гликолевой к-ты с последующей термической деполимеризацией образующегося циклического олигоэфира гликолевой кислоты; очищают многократной перекристаллизацией из этилацетата.

Полигликолид [—OCH₂CO—]_n — линейный сложный полиэфир; кристаллич. вещество белого цвета; плотность 1,707 г/см³ (25 °С), т. пл. 227—230 °С, характеристич. вязкость [η] = 1—10 дЛ/г. П. нерастворим в воде и обычных органич. растворителях; растворение при нагревании в м-крезоле и смеси (10 : 7 по массе) фенола и трихлорфенола сопровождается деструкцией; П. нетоксичен и в контакте с тканями орга-

низма не вызывает повышения темп-ры тела; гидролитически устойчив в слабощелочных и слабоосновных средах (в организме гидролизует с постоянной скоростью); легко образует волокна из расплава, имеющие прочность до 550 Мн/м^2 (55 кгс/мм^2) и относительное удлинение 15—20%; устойчив при нагревании до 240°C .

В пром-сти П. получают катионной полимеризацией Г. в массе при 230°C ; катализатор — SbF_5 ; длительность процесса ок. 1 ч; выход количественный.

П. применяют взамен кетгута для изготовления хирургич. рассасывающихся нитей, выпускаемых в США под названием *дексон П.* и продукты его биодеструкции не вызывают характерной для кетгута тканевой реакции, а также не влияют на биохимич. показатели мочи и крови. Нити из П. легко завязываются в эластичные, прочные, не растягивающиеся хирургич. узлы, не ослабляются при погружении, напр., в консервирующие р-ры. Нити стерилизуют обычно γ -излучением (доза ок. 3 *Мрад*). П., разлагаясь до CO_2 и H_2O , полностью выводится из организма с мочой и выдыхаемым воздухом.

Время полного рассасывания нитей из П. ~ 4 мес, причем основная масса рассасывается за два мес. Прочность нитей уменьшается во времени по линейному закону.

Время рассасывания П. можно регулировать, вводя в мономерную композицию на стадии полимеризации нек-рое количество (обычно 5—10%, молярная концентрация) лактида (см. *Полилактид*). Сополимер более медленно рассасывается в организм, обладает лучшей растворимостью по сравнению с П. и поэтому легче очищается и перерабатывается.

Впервые высокомолекулярный волокнообразующий П. был синтезирован Бэком в 1952.

Лит.: Chujo K. [a. o.], *Macromol. Chem.*, 100, 262 (1967); Morgan M. N., *Brit. Med. J.*, 2, № 3, 308 (1969); Kus H., Kozłowska, *Polimery w medycynie*, 2, № 4, 375 (1972).

В. С. Лышчиц.

ПОЛИГРАФИЧЕСКИЕ КРАСКИ (printing inks, Druckfarben, encres d'imprimerie) — краски, применяемые в полиграфич. пром-сти для различных способов печатания. П. к. наносят слоем ок. 2 $\mu\text{м}$, чаще всего на поверхность бумаги, представляющей собой капиллярно-пористый материал. В этом состоит специфика применения П. к. (краски всех др. видов наносят слоями значительно большей толщины на хорошо прогрунтованную невпитывающую подложку). Кроме того, на основе многих П. к. получают прозрачные покрытия, тогда как главное назначение др. красок — образование непрозрачного (укрывистого) покрытия. П. к. закрепляются на поверхности бумаги в результате впитывания в ее поры и капилляры растворителя, содержащегося в краске. При этом пленкообразующее остается на поверхности бумаги, формируя прочную эластичную пленку, к-рая закрепляет пигмент.

Органич. растворитель может оставаться в красочной пленке, а также в порах и капиллярах бумаги продолжительное время (напр., при использовании типографских и офсетных красок без принудительного их высушивания) или почти полностью удаляться сразу же после нанесения краски (напр., при использовании красок глубокой печати).

Классификация. В зависимости от методов печати П. к. подразделяют на типографские, офсетные, фототипные, для глубокой печати, эластографские (флексографские), этмографские (трафаретные) и электрографские, различающиеся в основном скоростью и характером закрепления на бумаге или на другой подложке. Кроме того, П. к. в зависимости от особенностей изданий, для к-рых они предназначены, классифицируют на газетные, книжные, журнальные, репродукционные и др., а в зависимости от вида печатных машин — на полиграфические краски для ротационных и плоскопечатных машин.

В типографской печати П. к. наносятся валиками на поверхность рельефной формы и затем под давлением печатного цилиндра переходят на бумагу. В офсетной печати применяют плоские металлич. печатные формы, к-рые состоят из печатающих элементов, воспринимающих краску, и т. наз. пробельных элементов, смачивающихся водой. При печати форму сначала увлажняют водой, а потом накачивают на нее краску. Затем краска переходит с формы на резиновый (т. наз. офсетный) цилиндр, с к-рого под давлением печатного цилиндра или второго офсетного цилиндра, печатающего оборотную сторону бумажной ленты, переносится на бумагу. Фототипная печать подобна офсетной. Отличие состоит в том, что применяют желатиновую плоскую печатную форму, изготовляемую фотомеханич. методом. Кроме того, краска с формы переходит на бумагу непосредственно под давлением печатного цилиндра. О др. способах печати см. *Печать на полимерах*.

Состав. П. к. — коллоидные системы, образованные из пигментов и пленкообразующих веществ. Исключение — нек-рые эластографские П. к., представляющие собой растворы органич. красителей, и электрографские краски — порошкообразные материалы. Кроме пигментов и пленкообразующих, в состав П. к. могут входить *сиккативы*, наполнители и т. наз. подцветки (вещества, позволяющие в максимальной степени выявить основную цвет краски).

В качестве пленкообразующих для П. к. обычно применяют различные полимеры или олигомеры. *Феноло-альдегидные смолы* на основе *n*-трет-бутилфенола, дифенилолпропана и формальдегида, модифицированные канифолью и пентаэритритом или глицерином, используют для получения П. к., образующих твердые и глянцевые пленки. *Алкидные смолы*, например на основе пентаэритрита, изофталевой кислоты и подсолнечного масла, хорошо смачивающие пигменты, применяют для изготовления высокодисперсных типографских и офсетных красок, образующих глянцевые покрытия.

Канифольно-малеиновые аддукты, этерифицированные пентаэритритом, служат для изготовления П. к., быстро закрепляющихся на подложке вследствие избирательного впитывания; пентаэритритовый и глицериновый эфиры канифоли (см. *Смолы природные*) — для изготовления обычных типографских и офсетных П. к.

Из циклизованного натурального каучука (см. *Циклизация каучуков*) получают быстрозакрепляющиеся типографские и офсетные краски, а также краски глубокой печати. Резинаты цинка и кальция применяют в сочетании с циклизованным каучуком при изготовлении красок глубокой печати. Лаковый битум (см. *Битумные лаки*) используют для изготовления черных типографских и офсетных П. к. и красок темных тонов для глубокой печати.

Наиболее часто для изготовления П. к. применяют органич. пигменты (фталоцианиновые, азопигменты), а также лаки (лаковые пигменты), напр. из трифенилметановых органич. красителей. Из неорганических пигментов используют ферроцианиды Fe, сульфохроматы (кроны) и молибдаты Pb, а также TiO_2 , ZnO и др. В качестве черного пигмента применяют сажу, гл. обр. газовую канальную или ее окисленную разновидность. Для получения П. к., образующих прозрачные покрытия, применяют пигменты и пленкообразующие с совпадающими или близкими показателями преломления. Наполнителями в П. к. служат $\text{Al}(\text{OH})_3$, BaSO_4 и др., подцветкой — фиолетовые органич. пигменты или фосфорновольфрамомолибденовые соли растворимых органич. красителей, а также масло- и смолорастворимые красители соответствующих цветов (см. также *Пигменты лакокрасочных материалов*, *Красители*, *Наполнители лакокрасочных материалов*).

В качестве растворителей для пленкообразующих применяют толуол, бензин, скипидар, уайт-спирит, керосин и различные минеральные масла. Эти же вещества используют и для разбавления готовых красок (см. также *Растворители лакокрасочных мате-*

риалов). С и к к а т и в а м и служат нафтенаты, резины и линолеаты Co, Pb и Mg.

Состав П. к. зависит от методов печати, назначения издания и применяемого печатного оборудования.

Типографские черные газетные ротационные краски состоят из след. компонентов (в % по массе): газовая канальная сажа — 10, р-р индулина в олеиновой к-те (подцветка) — 13, р-р лакового битума в машинно-смазочном масле — 77. Аналогичный состав имеют и типографские черные ротационные книжные краски. Однако они содержат (для увеличения вязкости) большее количество пигмента и подцветки.

Примерный состав цветных офсетных и типографских красок (в % по массе): органич. пигмент — 20, фенолоформальдегидная смола — 25, алкидная смола — 15, трансформаторное масло — 20, керосиновая фракция нефти (темп-ра кипения 240—290 °С) — 15, сиккатив — 2, стearат алюминия — 3.

Состав красок для глубокой печати (в % по массе): органич. пигмент — 15, BaSO₄ (наполнитель) — 5, т. наз. бензиновый или толуольный лак — 80. Бензиновый лак представляет собой р-р смеси резинатов Zn и Ca с циклизированным натуральным каучуком в бензине, толуольный — смесь фенолоформальдегидной смолы и толуола в соотношении 1 : 1 (по массе).

Получение. Основная операция в технологии изготовления П. к. — дезагрегирование пигментов в пленкообразующих. При этом, в зависимости от назначения П. к., используют различные методы и оборудование. При изготовлении типографских и офсетных цветных красок пигмент перемешивают с пленкообразующим в мощных лопастных замесочных машинах планетарного типа (частота вращения мешалки ок. 500 об/мин). Смеси выдерживают 10 ч в покое для лучшего смачивания пигментов пленкообразующим, а затем перетирают на трехвалковых краскотерочных машинах. Полученные пасты различных пигментов (т. наз. робюры) смешивают в нужной пропорции между собой и с др. добавками, подвергают термообработке в течение 10 ч при 90 °С и расфасовывают в банки.

Газетные ротационные и др. маловязкие П. к. готовят сначала в виде конц. полуфабрикатов, а затем разбавляют пленкообразующим или растворителем. Краски глубокой печати получают, используя шаровые или шариковые (аттриторы) мельницы, а также ультразвуковые установки. Типографские и офсетные краски на основе алкидных смол, содержащие такие пигменты, как ферроцианиды Fe, готовят методом «отбивки воды». Подробно о методах получения красок и применяемом оборудовании см. *Краски*.

В готовых П. к. определяют цвет, вязкость, эластичность, тиксотропные свойства, степень перетира, скорость закрепления (пленкообразования) на бумаге, свето- и водостойкость и др. (о методах определения свойств см. *Испытания лакокрасочных материалов и покрытий*). Иногда П. к. испытывают на небольших лабораторных устройствах, моделирующих процесс печатания (толщина слоя краски, давление при печати, скорость печатания, темп-ра). При этом используют приборы институтов графич. техники — «ИГТ» (Нидерланды) и Фогра или Прюфбау (ФРГ).

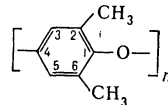
Свойства. Для офсетных, типографских и нек-рых других П. к. характерны *вязкости аномалия* и ясно выраженные тиксотропные свойства. Реологич. свойства маловязких красок описываются простейшим законом Ньютона. Структурная вязкость и эластичность определяют печатные свойства красок, т. е. их способность раскатываться валиками, накатываться на поверхность печатной формы и переноситься под давлением печатного цилиндра на поверхность бумаги.

* * *

Расширение производства и совершенствование П. к. неразрывно связаны с развитием книгоиздательского дела и полиграфич. пром-сти. В результате значительно роста цветной печати, особенно выпускаемой офсетным способом, увеличивается производство П. к. для трех- и четырехкрасочного печатания, быстро закрепляющихся красок и др. В СССР в 1973 было изготовлено ок. 27 000 т П. к.

Лит.: Козаровицкий Л. А., Бумага и краска в процессе печатания, М., 1965; Березин Б. И., Печатные краски, М., 1961; его же, Материаловедение полиграфического производства, М., 1972; Тюриков Д. А., Лялина Э. Э., Кудрявцев Б. Б., Печатные краски, М., 1971; Татиев Д. П., Художественно-живописные и печатные краски, М., 1969; Askew F. A. [ed.], Printing ink manual, 2 ed., Camb., 1969; App s E. A., Inks for the minor printing processes and specialized applications, L., 1966. *Б. И. Березин.*

ПОЛИ-2,6-ДИМЕТИЛ-*p*-ФЕНИЛЕНОКСИД [poly-(2,6-dimethyl-*p*-phenylene oxide), Poly-2,6-dimethyl-*p*-phenylenoxid, oxyde de poly-2,6-dimethyl-*p*-phénylène] — простой ароматич. полиэфир линейного строения



Получение. Наиболее распространенный метод получения П. — *дегидрополиконденсация* 2,6-диметилфенола или *n*-галоген-2,6-диметилфенола. В первом случае процесс проводят в инертном органич. растворителе; окислителем служит кислород вместе с катализатором, в качестве к-рого используют комплексы солей металлов переменной валентности с алифатич. аминами, пиридином или диметилформамидом, а также MnO₄, PbO₂ и AgO.

Для получения П. в пром-сти СССР в качестве катализатора используют комплекс формиата меди с пиридином (оптимальная концентрация 0,01—0,02 моль/л); процесс проводят в смеси растворителей метанол-толуол при 28—32 °С в течение 40—60 мин. При увеличении продолжительности синтеза могут образоваться сшитые П.

В США в качестве катализатора применяют комплекс Cu₂Cl₂ с пиридином (молярное соотношение Cu₂Cl₂: пиридин равно 1 : 100); темп-ра процесса 40—60 °С. Увеличение указанного соотношения, использование катализатора в молярной концентрации менее 1% от количества мономера, а также повышение темп-ры реакции способствуют протеканию побочной реакции — образованию 3,5,3',5'-тетраметилдифенохинона.

При дегидрополиконденсации *n*-галоген-2,6-диметилфенола в качестве окислителя используют феррицианид калия в бензольно-щелочной гетерогенной среде или CuCl₂ в пиридине; кроме того, можно применять персульфаты, ди-*трет*-бутилперекись, PbO₂ и др. Процесс проводят при комнатной темп-ре.

П. выпускают под названиями *а р и л о к с* (СССР), *Р. Р. О.* и *н о р и л* (США), причем два последних в виде прозрачных или полупрозрачных, бесцветных или окрашенных в различные цвета гранул, ненаполненных или наполненных 20 и 30% (по массе) короткорезаного стекловолокна. Норил производят в реакторах (см. рис.), содержащих фиксированный слой молекулярных сит, через к-рые циркулирует 2,6-диметилфенол, катализатор и ароматич. углеводород, напр. толуол, в противотоке с кислородом, что обеспечивает высокую скорость поликонденсации, предупреждает взаимодействие выделяющейся воды (1 моль на 1 моль мономера) с катализатором и способствует проведению процесса в изотермич. условиях (дегидрополиконденсацию, видимо, проводят по периодич. схеме). После обработки разб. к-той реакционной смесь отделяется от твердого осадка и центрифугируется для отделения органич. части от водной, полимер в осадителе осаждается метанолом из ароматич. растворителя, образовавшаяся

суспензия полимера фильтруется и высушенный полимер (порошок) поступает на упаковку.

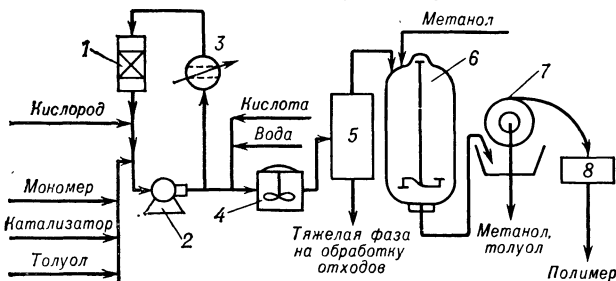


Схема производства поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксида марки «норил»: 1 — реактор; 2 — насос; 3 — смеситель; 4 — фильтр; 5 — центрифуга; 6 — осадитель; 7 — вращающийся вакуум-фильтр; 8 — вращающаяся сушилка

Периодич. технологич. схема производства арилокса включает следующие стадии: приготовление реакционного р-ра, дегидрополиконденсация 2,6-диметилфенола, выделение П., очистка его от низкомолекулярных

фракций, дифенохинона и остатков катализатора, сушка П., регенерация растворителя.

Свойства. П. — твердое самозатухающее вещество белого цвета; мол. масса 30—700 тыс. Зависимость между характеристич. вязкостью $[\eta]$ и мол. массой выражается ур-нием: $[\eta] = 4,83 \cdot 10^{-2} M^{0,64 \pm 0,02}$ (хлороформ, 20 °С). П., полученный из 2,6-диметилфенола, аморфен, а из *n*-галоген-2,6-диметилфенола частично кристаллический. Нагреванием в таком растворителе, как хлористый метилен, трихлорэтилен, циклогексан, этилацетат, ацетон или α -пинен, аморфный П. можно превратить в кристаллический (размеры моноклинной решетки П.: $a = 11,7 \text{ \AA}$, $b = 10,5 \text{ \AA}$, $c = 16,9 \text{ \AA}$, $\alpha = 97^\circ$). Темп-ра стеклования аморфного П. 230—250 °С, темп-ра плавления кристаллического П. 260 °С (плотность расплава 0,958 г/мл). При нагревании П. на воздухе потеря массы начинается при 200 °С; после кратковременного прогрева на воздухе при 200 °С П. теряет растворимость вследствие частичной кристаллизации и сшивания. Окисление протекает в первую очередь по CH_3 -группе с отщеплением или последовательным превращением ее в оксиметиленовую, альдегидную и затем в карбоксильную; возможна также конденсация вновь образо-

Свойства поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксида отечественной и зарубежных марок

Показатели	Арилокс* (СССР)	Р.Р.О. (США)	Норил (США)	Норил, наполненный стекловолокном	
				20% стекловолокна (норил-2)	30% стекловолокна (норил-3)
Плотность, г/см ³	1,06	1,06	1,06	1,21	1,27
Водопоглощение, % равновесное (50%, 40 °С)	0,06	0,03	0,07	0,03	0,03
при погружении в воду (40 °С)	0,11	0,10	0,14	0,14	0,12
Деформационная теплостойкость при 1,7 Мн/м ² , или 17 кгс/см ² , °С	—	194	147	158	173
Темп-рный коэфф. линейного расширения (от -1,1 до 83 °С), °С ⁻¹	—	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
Усадка при формовании, см/см	—	0,007—0,009	0,005—0,007	0,002	0,001
Прочность (40 °С), Мн/м ² (кгс/см ²) при растяжении	80—83 (800—830)	74(740)	61,5(615)	92,5(925)	109(1090)
при сдвиге	—	70(700)	68(680)	66,5(665)	69(690)
при статич. изгибе	—	107(1070)	87,5(875)	131(1310)	141(1410)
Относительное удлинение (40 °С), %	12—18	20—40	20—30	4—6	4—6
Модуль упругости (40 °С), Мн/м ² (кгс/см ²)	—	—	—	—	—
при растяжении	—	$2,5 \cdot 10^3(2,5 \cdot 10^4)$	$2,3 \cdot 10^3(2,3 \cdot 10^4)$	$5,9 \cdot 10^3(5,9 \cdot 10^4)$	$8,5 \cdot 10^3(8,5 \cdot 10^4)$
при изгибе	—	$2,4 \cdot 10^3(2,4 \cdot 10^4)$	$2,3 \cdot 10^3(2,3 \cdot 10^4)$	$4,75 \cdot 10^3(4,75 \cdot 10^4)$	$6,5 \cdot 10^3(6,5 \cdot 10^4)$
Напряжение при сжатии (40 °С) и 10%-ной деформации, Мн/м ² (кгс/см ²)	—	106(1060)	106(1060)	113(1130)	115(1150)
Деформация под нагрузкой 12,8 Мн/м ² (128 кгс/см ²), 68 °С, %	—	0,1	0,3	0,2	0,12
Деформация при ползучести [нагрузка 12,8 Мн/м ² (128 кгс/см ²), 300 ч, 40 °С], %	—	0,5	0,75	0,33	0,2
Ударная вязкость по Изоду (40 °С), кдж/м ² , или кгс·см/см ² с надрезом	—	5,8	8,65	7,7	9,1
без надреза	40—7000	40	40	10	10
Твердость по Роквеллу	90	119	119	106	108
Предел выносливости после 2·10 ⁸ циклов, Мн/м ² (кгс/см ²)	—	7,7(77)	16(160)	—	32(320)
Диэлектрич. проницаемость при 50%-ной относительной влажности воздуха	—	—	—	—	—
40 °С, 60 гц	2,6	2,58	2,64	—	2,93
40 °С, 1 Мгц	2,5	2,58	2,64	—	2,92
94 °С, 1 Мгц	—	2,55	2,63	—	2,90
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 50%-ной относительной влажности воздуха	—	—	—	—	—
40 °С, 60 гц	3	0,00035	0,0004	—	0,0009
94 °С, 1 Мгц	—	0,0004	0,0006	—	0,0012
Уд. объемное электрич. сопротивление, сухой, 40 °С, ом·см	$2 \cdot 10^{12}$ — $1,5 \cdot 10^{17}$	10^{18}	10^{17}	—	10^{17}
Диэлектрич. прочность (кратковременная), в/мм	1800	500	550	—	1020
Дугостойкость (вольфрамовый электрод), сек	—	(образец 0,3 см) 75	(образец 0,3 см) 75	—	(образец 0,08 см) 120

* В пром-сти выпускается двух марок, различающихся в основном по ударной вязкости, — арилокс I (40 кдж/м², или кгс·см/см²), арилокс II (7000 кдж/м², или кгс·см/см²).

вавшихся групп с ароматич. ядрами цепи, что приводит к получению лестничных или шитых структур. Окисление CN_3 -групп до карбоксильных, хлорирование до хлорметиленовых, а также превращение в четвертичные аммониевые или тетраметилсилановые уменьшают термостойкость П.

П. растворим в хлорированных и ароматич. углеводородах, диоксане, тетрагидрофуране и апротонных диполярных растворителях, напр. в диметилформамиде, диметилсульфоксиде; устойчив к действию кипящей воды, перегретого пара, разбавленной и концентрированной минеральных к-т, щелочей и перекисей, радиоактивного излучения. Микроорганизмы на поверхности П. не развиваются.

Промышленные марки П. мол. массы 25—30 тыс. обладают свойствами, характерными, напр., для поликарбонатов; норил имеет лучшую по сравнению с Р. Р. О. адгезию к металлам. П. мол. массы ниже $2 \cdot 10^4$ характеризуются низкими прочностными показателями; с увеличением мол. массы выше $3 \cdot 10^4$ ухудшаются реологич. свойства П. В таблице приведены некие свойства П.

Переработка и применение. П. перерабатывают литьем под давлением при темп-ре расплава 320—340 °C и темп-ре формы 120—150 °C; экструзией при 240—300 °C; пленки можно каландровать, а также формовать поливом из 10%-ных р-ров в бензоле, толуоле и др. Свойства полидиметилфениленоксида не изменяются после многократного повторного формования на литевых машинах.

П. применяют в электротехнике (электроизоляционные детали и корпуса электромоторов), электронике, радиотехнике (детали высокочастотной изоляции радарных установок, печатные схемы), сантехнике (корпуса вентилей и элементы водомерного оборудования) и хирургии (рукоятки мединструментов, детали протезов, трансплантанты и др.). Из П. изготавливают также корпуса химич. насосов и турбин, бытовые товары (напр., детали стиральных машин), типографские металлизированные матрицы, а также изоляционные и защитные лакокрасочные материалы.

Благодаря более низкой стоимости П. можно применять вместо поликарбонатов, полиакрилатов и особенно полимеров фторированных углеводородов. Кроме того, возможно их применение в качестве термореактивных смол низкотемпературного отверждения, термостойких пенопластов, ионообменных смол.

Первое промышленное производство П. освоено в США в 1962.

Лит.: Ли Г., Стоффи Д., Невилл К., Новые линейные полимеры, пер. с англ., М., 1972; Paris A., Ind. Chim., 54, № 597, 91 (1967); Vollmert B., Saatweber D., Angew. makromol. Chemie, 2, 114 (1968); Conley R. T., J. Macromol. Sci., 1 A, № 1, 81 (1967); Новые поликонденсационные полимеры. Сб. переводов и обзоров из иностранной периодической литературы, под ред. З. А. Роговина и П. М. Валецкого, М., 1969; Гуров А., Зеленецкий А., Хим. и технол. полимеров, № 11, 115 (1965); Телешов Э., Праведников А., Пласт. массы, № 2, 3 (1973); Юдкин Б. И. [и др.], там же, с. 41. А. Н. Зеленецкий.

ПОЛИДИСУЛЬФИДЫ — см. Полисульфидные каучуки.

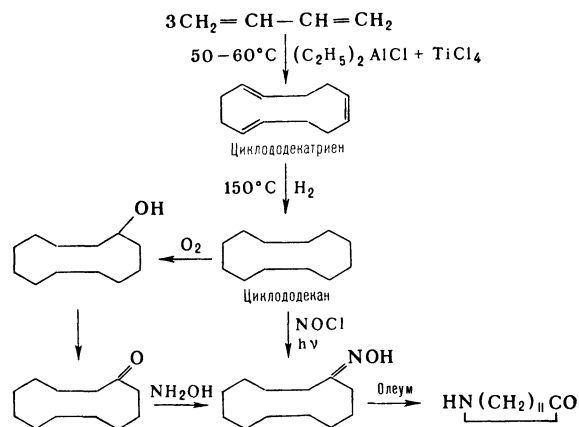
ПОЛИДОДЕКАНАМИД, полиамид-12 (polydodecanamide, Polydodecanamid, polydodecanamide).

ω -Додекалактam (Д.), лактам ω -аминододекановой, или аминалауриновой, кислоты $\text{HN}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}$. Д. — кри-

сталлическое вещество белого цвета; т. пл. 151—153 °C, т. кип. 182 °C при 2 мм рт. ст. (1 мм рт. ст. = 133,322 н/м²); теплота плавления 9,4 кДж/моль (2,2 ккал/моль); хорошо растворим в спирте, бензоле, ацетоне, плохо — в воде.

Додекалактam полимеризуется с большим трудом, чем ϵ -капролактam; способен сополимеризоваться с другими лактамами, например с ϵ -капролактамом, каприллактамом.

Д. синтезируют из дивинила по след. схеме:



Выделяют Д. последовательно экстракцией, кристаллизацией и ректификацией. Для получения чистого Д. р-ры его обрабатывают ионообменными смолами.

Полидодеканамид $[\text{—HN}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO—}]_n$ (П.).

С в о й с т в а. П. — твердый роговидный продукт белого цвета, прозрачный в тонком слое, без запаха. Мол. масса П., выпускаемого в пром-сти, 15—35 тыс., степень кристалличности 40—70% (в зависимости от условий переработки). Зависимость между характеристич. вязкостью $[\eta]$ и мол. массой M выражается уравнением: $[\eta] = 15,5 \cdot 10^{-4} M^{0,70}$ (м-крезол, 25 °C). П. устойчив к действию большинства органич. растворителей, масел, жиров, разб. к-т и в противоположность всем др. полиамидам не растворяется в муравьиной к-те; растворяется в сильнополярных растворителях, напр. в конц. H_2SO_4 , крезоле, фенолах, хлорированных и фторированных спиртах. Максимальное водопоглощение П. 1,7% (в 6 раз меньше, чем у поли- ϵ -капроамида). П. биологически безвреден. Подобно др. полиамидам он характеризуется высокой износостойкостью, низким коэфф. трения, хорошими электроизоляционными и физико-механич. свойствами. Ниже приведены свойства П., выпускаемого в пром-сти:

Плотность, г/см ³	1,02
Темп-ра плавления, °C	178—180
Теплостойкость, °C	
по Вика	140
по Мартенсу	45
Деформационная теплостойкость, °C	
при напряжении 0,46 Мн/м ² (4,6 кгс/см ²)	140
при напряжении 1,85 Мн/м ² (18,5 кгс/см ²)	42—45
Темп-ра хрупкости, °C	от -70 до -90
Теплопроводность, вт/м·К	0,24
ккал/м·час·°C	0,21
Темп-рный коэфф. линейного расширения, °C ⁻¹	$1,25 \cdot 10^{-4}$
Ударная вязкость, кДж/м ² , или кгс·см/см ²	
без надреза	90—100
с надрезом	5—8,5
Прочность, Мн/м ² (кгс/см ²):	
при растяжении	50(500)
при сжатии	60(600)
при изгибе	65(650)
Модуль упругости при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²)	1200—1600 (12000—16000)
Относительное удлинение, %	250—300
Твердость по Бринеллю, Мн/м ² (кгс/см ²)	75(750)
Уд. объемное электр. сопротивление, Том·м (ом·м)	10—60 ($1 \cdot 10^{12}$ — $6 \cdot 10^{15}$)
Уд. поверхностное электр. сопротивление, Том(ом):	$1 \cdot 10^8$ — $2 \cdot 10^9$ ($1 \cdot 10^{10}$ — $2 \cdot 10^{13}$)
Диэлектрич. проницаемость при 1 Мгц	3,0—3,5
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 1 Мгц	0,02—0,03
Электрич. прочность, Мв/м, или кв/мм	22—25

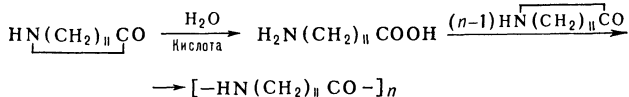
Коэфф. трения по стали	0,28—0,30
Абразивный износ при нагрузке 10 н (1 кгс), мм ³ /м	0,7—0,8
Деформация при ползучести (растяжение в течение 100 ч при напряжении 20 Мн/м ² , или 200 кгс/см ²), %	4,0—4,2

Водопоглощение, механич. и электрич. свойства зависят от содержания влаги в П., но в меньшей степени, чем у поли-ε-капроамида (см. *Капролактама полимеры*). Так, прочность при изгибе после пребывания П. в воде и на воздухе 65%-ной относительной влажности уменьшается соответственно на 10—15% и на ~9% (у поли-ε-капроамида соответственно на 70—72% и ~57%). Электрич. свойства этих двух полиамидов в сухом состоянии практически равны, однако после пребывания в воде или в средах с повышенной влажностью более высокие электрические характеристики сохраняются у П.; напр., уд. объемное электрич. сопротивление П. уменьшается до 0,1—1,0 *Том·м*(10¹³—10¹⁴*ом·см*), у поли-ε-капроамида — до 1·10⁻⁵—1·10⁻⁴ *Том·м* (10⁹—10¹⁰ *ом·см*).

П. обладает всеми химич. свойствами, характерными для полиамидов. Он легко окисляется под действием тепла и света; на воздухе расплав П. окрашивается в кирпичный цвет. Для повышения срока службы в П. вводят (в процессе синтеза или переработки) антиоксиданты и светостабилизаторы — обычно амины или фенолы, а также иодистый калий или ацетат меди.

Для повышения теплостойкости и снижения коэфф. трения в П. вводят различные наполнители, напр. тальк, графит, дисульфид молибдена и стекловолокно. Для повышения ударной вязкости П. совмещают с пластификатором, в качестве к-рого используют сульфамидные производные. При введении 12—14% пластификатора в П. ударная вязкость (с надрезом) возрастает до 40 кДж/м², или кгс·см/см².

Получение. В промышленности П. получают гидролитич. полимеризацией ω-додекаламта в присутствии воды и к-т (0,01—1,0%), напр. ортофосфорной, борной, адипиновой, декадикарбоновой и др., вызывающих гидролиз лактамного кольца:



Процесс осуществляют в две стадии. Для раскрытия цикла, ввиду плохой растворимости Д. в воде даже при высоких темп-рах, реакцию проводят при 270—300 °С и давлении 0,5—6,0 Мн/м² (5—60 кгс/см²) в течение 4—8 ч. Образующаяся при этом ω-аминододекановая к-та превращается в низкомолекулярный П. Для получения П. высокой мол. массы из реакционной смеси необходимо полное удаление воды. Поэтому на второй стадии реакцию проводят при атмосферном давлении или даже в вакууме (в расплаве или твердой фазе). Расплав П. выдавливают инертным газом (содержание кислорода в нем не более 0,001%) из реактора через фильеру в ванну с холодной водой. После охлаждения П. измельчают, гранулы сушат при 80 °С в вакууме 20—100 мм рт. ст. (1 мм рт. ст. = 133,322 н/м²) до содержания влаги 0,1—0,2%, охлаждают и упаковывают в герметичную тару. Полученный П. содержит 1—2% Д. и низкомолекулярных продуктов, к-рые почти не растворимы в воде; их, как правило, не удаляют из П.

Перспективен метод получения П. анионной полимеризацией Д. в присутствии щелочных катализаторов и сокатализаторов. Процесс проводят в углеводородах для получения порошкообразного П. или в массе при темп-ре несколько выше темп-ры плавления мономера. В последнем случае Д. можно полимеризовать непосредственно в формах и получать крупногабаритные изделия различного профиля массой до нескольких сот кг.

Переработка и применение. П. с уд. вязкостью η_{уд} = 0,65—0,8 перерабатывают на *литевых машинах*, снабженных самозапирающимися соплами; полимер с η_{уд} 0,8—1,1 — на *экструдерах* и с η_{уд} выше 1,1 — на вакуумформовочных машинах. Темп-ра переработки 240—270 °С, усадка П. 0,7—1,1%. Содержание влаги в П. с η_{уд} выше 0,8 не должно превышать 0,1%. Для увеличения прочностных и деформационных характеристик изделия из П. следует подвергать термообработке при 150—160 °С, однако эластичность П. при этом снижается. П. можно подвергать механич. обработке, сварке, склеивать фенольными или эпоксидными клеями, окрашивать в различные цвета.

П. применяют как антифрикционный и конструкционный материал для изготовления вкладышей подшипников, деталей точных измерительных приборов (поплавки водомеров, детали газовых счетчиков и др.). Из П. изготавливают также прочные части турбин турбобуров, рабочие колеса скваженных погружных электронасосов, комплектующие детали автомобилей (напр., втулки, держатели проводов, фильтры, трубки), каркасы катушек, изоляторы для телефонов и оболочки для кабелей. Порошок (100—200 мк) П. используют для нанесения покрытий по металлу методом *напыления*.

Из П. формируют также пленки (см. *Полиамидные пленки*) для упаковки в пищевой и фармацевтич. промышленности и волокна (см. *Полиамидные волокна*).

П. производится в различных странах под названиями: П-12 (СССР), веста мид (ФРГ), гриламид (Швейцария), рильсан А (Франция).

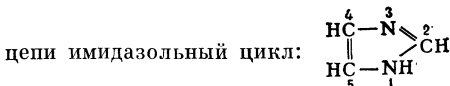
Лит.: Griehl W., Ruestem D., Ind. Eng. Chem. 62, № 3, 16 (1970); Лучейкин Г. А., Доброхотова М. К., Трещелина Н. К., Пласт. массы, № 11, 59 (1971); Доброхотова М. К. [и др.], там же, № 1 (1973); Морозов А. Г. [и др.], там же, № 8, 72 (1972); Kunststoff Berater, 12, № 10, (1967). М. К. Доброхотова.

ПОЛИИЗБУТИЛЕН

— см. *Изобутилена полимеры*, *Изопренивые каучуки*.

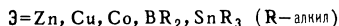
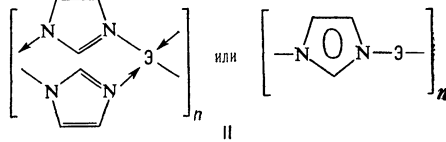
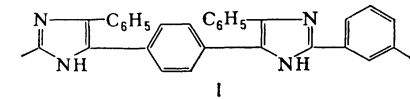
ПОЛИИМИДАЗОЛЫ

(polyimidazoles, Polyimidazole, polyimidazoles) — полимеры, содержащие в основной



П. сравнительно мало изучены; более известны и важны *полибензимидазолы*.

Известны два основных типа П.: поли-[2,5-(*n*-фенилен)-2',5'-арилен-4,4'-дифенил]диимидазолы, напр. (I), и N-замещенные элементорганич. П. (II, их строение изображают двумя способами):



Мол. масса I достигает 3000—6000; они растворимы в муравьиной к-те и амидных растворителях, напр. диметилформамиде; термостойки до 320 °С на воздухе (по данным термогравиметрич. анализа).

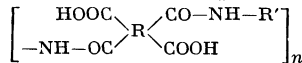
В II связи между обоими атомами азота, по-видимому, выравнены. При Z = Zn и Co II — порошкообразные продукты, не растворимые в органич. растворителях; т. пл. выше 360 °С; термостойкость в инертной атмосфере до 500—575 °С (по данным термогравиметрич.

анализа). При $\bar{M}_n = (C_8H_5)_2$ II — эластомер; мол. масса 6000—12 000; т. стекл.—12 °С. Потеря массы при нагревании на воздухе до ~370° составляет 5%.

Лит.: Korshak V. V., Terlyakov M. M., J. Macromol. Sci. (Revs), 5, № 2, 409 (1971); Krieg B., Mapeck G., Macromol. Chem., 108, 210 (1967). М.М.Терляков.

ПОЛИИМИДНЫЕ ВОЛОКНА — см. Термостойкие волокна.

ПОЛИИМИДНЫЕ КЛЕИ (polyimide adhesives, Polyimidklebstoffe, colles de polyimide) — композиции на основе полиамидокислот общей ф-лы



к-рые при отверждении превращаются в полиимиды. Полиамидокислоты получают в результате взаимодействия диангидридов тетракарбоновых к-т с диаминами (табл.). Эти полимеры хорошо растворимы в полярных растворителях — диметилацетамиде, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, пиридине и др.

Состав и свойства. П. к. применяют в виде жидких или сухих композиций. Жидкий клей готовят растворением полиамидокислоты в одном из указанных выше растворителей. П. к. этого типа представляют собой прозрачные вязкие системы, чувствительные к действию влаги и повышенных темп-р. При темп-ре ок. 0 °С в отсутствие влаги такой клей можно хранить от нескольких месяцев до одного года.

Сухие П. к. выпускают: 1) в виде пленки, к-рую готовят поливом полиамидокислоты; такой клей содержит фактически только один компонент — твердый полимер и 2) в виде стеклоткани с нанесенной на ней полиамидокислотой; такую композицию готовят 8—10-кратной пропиткой ткани р-ром полиамидокислоты очень низкой концентрации (р-ры этих полимеров даже небольшой концентрации имеют очень высокую вязкость). В промежутках между каждой операцией пропитки материал подвергается сушке путем последовательного нагрева: при 100 °С — 1 ч, при 150, 200 и 250 °С — по 15 мин, при 300 °С — 5 мин. Содержание полиамидокислоты в композиции составляет 80% (от массы ткани). Сухие П. к. можно хранить при обычных условиях длительное время.

Технология склеивания. Металлич. поверхности перед склеиванием подвергают специальной обработке. Изделия из нержавеющей стали обезжиривают в трихлорэтилене, промывают в горячей и холодной воде, высушивают на воздухе при 95° С в течение 15 мин и выдерживают в течение 2 мин в нагретой до 85° С смеси к-т (7 мас. ч. соляной, 17 мас. ч. ортофосфорной и 12 мас. ч. фтористоводородной). Затем изделия промывают в дистиллированной воде до нейтральной реакции и высушивают на воздухе при 95° С. Титановые изделия обезжиривают в хлорированных растворителях и метилэтилкетоне, промывают в воде и сушат на воздухе при 95° С в течение 15 мин. Затем изделия выдерживают несколько мин в смеси, содержащей 270 мас. ч. дистиллированной воды, 9 мас. ч. фтористого натрия, 4 мас. ч. окиси хрома и 30 мас. ч. конц. серной к-ты, промывают в дистиллированной воде и сушат на воздухе при 95° С в течение 15 мин.

Жидкие П. к. наносят на склеиваемые поверхности кистью, а сухие закладывают между склеиваемыми деталями. Склеивание осуществляют при нагревании от 180 до 450° С и давлении порядка 1,4—1,5 Мн/м² (14—15 кгс/см²) в течение нескольких ч. В этих условиях происходит термич. циклизация полиамидокислот и превращение их в неплавкие и нерастворимые полиимиды.

Свойства клеевых соединений. Отличительными свойствами клеевых соединений, полученных с применением П. к., являются высокая стойкость к термич., термоокислительной и радиационной деструкции, влаго- и химстойкость. По электр. свойствам отвержденные П. к. относятся к среднечастотным диэлектрикам;

диэлектрич. проницаемость этих материалов (3,0—3,5) мало зависит от частоты электр. колебаний и темп-ры; уд. объемное электр. сопротивление при комнатной темп-ре составляет 10³—10⁴ Ом·м (10¹⁷—10¹⁸ ом·см), при 200 °С—1 Ом·м (10¹⁴ ом·см); тангенс угла диэлектрич. потерь — (1—1,5)·10⁻³. Клеевые соединения на основе П. к. работоспособны в течение сотен ч при темп-ре до 300 °С. Прочностные характеристики клеевых соединений на основе П. к. представлены в таблице.

Прочность при сдвиге клевого соединения нержавеющей стали при использовании полиимидных клеев различного состава

Мономеры, использованные для синтеза полиамидокислот	Количество компонента, мас. ч.	Прочность при сдвиге, Мн/м ² (кгс/см ²)
м-Фенилендиамин	100	
Диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой к-ты	100	13,4(134)
м-Фенилендиамин	96	23,1(231)
Диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой к-ты	100	
п-Аминоацетанилид	4	
м-Фенилендиамин	96	
Диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой к-ты	100	
Анилин	4	15,6(156)
м-Фенилендиамин	98	
Диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой к-ты	98	
Анилин	2	14,9(149)
Фталевый ангидрид	2,2	
м-Фенилендиамин	98	
Диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой к-ты	98	
п-Аминоацетанилид	2	12,7(127)
Фталевый ангидрид	2	
Диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой к-ты	100	1,5(15)
п,п-Диаминодиэтиловый эфир	100	

Применение. Благодаря комплексу высоких физич., электроизоляционных и механич. свойств П. к. находят применение в космич. технике, в приборостроении, в авиационной и электротехнич. промышленности для склеивания практически всех металлов и нек-рых типов керамики.

П. к. выпускают под следующими названиями: СП-1 (СССР), пайр ML, а моко AI (США).

Лит.: Encyclopedia of polymer science and technology, v. 11, N. Y.—[a. o.], 1969, p. 247; Хрулев В. М., Синтетические клеи и мастики, М., 1970. См. также лит. при ст. Полиимиды. А.Б.Давыдов.

ПОЛИИМИДНЫЕ ПЛЕНКИ (polyimide films, Polyimidfilme, films de polyimide).

Производство П. п.— обычно двухстадийный процесс. На первой стадии получают пленку поливом р-ра полиамидокислоты (промежуточный продукт при синтезе полиимидов) в N,N'-диметилацетамиде, N,N'-диметилформамиде или др. амидах на бесконечную ленту или полировальный металл. барабан поливочной машины. Наиболее широко используют полиамидокислоту на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилоксида. Образовавшуюся пленку высушивают с принудительной циркуляцией сухого азота при 100 °С (не снимая с подложки). Пленка из полиамидокислоты слабо окрашена в желтый цвет, обладает высокой прочностью при растяжении [120 Мн/м² (1200 кгс/см²)] и относительным удлинением при разрыве ок. 80%. Однако эти свойства не стабилизируются во времени, т. к. полиамидокислота гидролизуетея влагой воздуха.

На второй стадии пленку из полиамидокислоты подвергают химич. или термич. циклизации. Выделение воды при циклизации затрудняет получение толстых пленок, т. к. в этом случае одновременно с циклизацией полимер интенсивно гидролизует.

При химич. циклизации под действием аминов (чаще всего пиридина) эффективное связывание выделяющейся воды достигается применением дегидратирующих агентов (ангидридов монокарбонных к-т). По одному из вариантов пленку из полиамидокислоты выдерживают 24 ч в смеси пиридин — уксусный ангидрид при комнатной темп-ре, затем промывают в течение 2 ч в диоксане при той же темп-ре, нагревают ее на воздухе 1 ч при 130 °С и 1 мин при 380 °С. Мягкие условия химич. циклизации почти полностью предотвращают деструкцию полиамидокислоты, что позволяет получить полимер с высокой мол. массой.

Термич. циклизации подвергают только очень тонкие пленки, обычно не толще 200 мкм.

При термообработке полиамидокислотной пленки, закрепленной на раме, подложке или др. способом, происходит ее двухосная ориентация вследствие усадки материала. Такая П. п. обладает лучшими физико-механич. показателями, чем пленка, термообработанная в свободном состоянии.

В зависимости от строения и способа циклизации П. п. могут приобретать различный цвет — от бледно-желтого до темно-красного. П. п. сохраняют эластичность даже при темп-ре жидкого гелия. Напр., при темп-ре 4 К их можно наматывать на стержень диаметром 6 мм, и при этом они не ломаются. При 50%-ной влажности окружающей среды П. п. поглощают влагу в 6 раз быстрее, чем полиэтилентерефталатные пленки. Вместе с тем П. п. сохраняют 90% исходной прочности и 75% удлинения после кипячения в воде 15 сут. П. п. становятся хрупкими после пребывания на солнечном свете в течение 6 мес, однако их радиационная стойкость выше стойкости др. полимерных пленок.

По данным термогравиметрического анализа, полиамидные пленки устойчивы на воздухе до температур порядка 400 °С.

Ниже приведены нек-рые свойства пленки на основе полипиромеллитимида, получаемого из пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилоксида:

Плотность, г/см ³	1,42
Прочность при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²)	160—180 (1600—1800)
Модуль упругости, Мн/м ² [кгс/см ²]	(28—30)·10 ² [(28—30)·10 ³]
Относительное удлинение, %	70—80
Уд. объемное электрич. сопротивление, Том·м (ом·см) при 20 °С	10 ² —10 ³ (10 ¹⁶ —10 ¹⁷) 0,1—1 (10 ¹³ —10 ¹⁴)
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 50 гц	0,0025
Электрич. прочность, кВ/мм	100—275

Срок службы П. п. на воздухе при 250 °С — 10 лет, при 275 °С — 1,5 года, при 300 °С — 3 мес, при 350 °С — 6 сут и при 400 °С — 12 ч.

П. п. применяют в качестве прокладочной и обмоточной изоляции для электрических машин, в качестве изоляции для конденсаторов и кабелей, длительно работающих при температурах до 250 °С, для изготовления гибких печатных радио- и электронных схем, для мембран топливных насосов и др. Металлизированная П. п. применялась в качестве наружной теплоизоляции американских лунных кораблей и костюмов космонавтов.

Выпускается также двухслойная пленка из полиимида и политетрафторэтилена и трехслойная пленка,

средний слой которой состоит из полиимида, а наружные — из сополимера гексафторпропилена и тетрафторэтилена. Эти пленки обладают повышенной износостойкостью, хорошей электрич. прочностью, их можно сваривать при нагревании до 300 °С.

За рубежом в опытно-промышленных масштабах выпускают термопластичные и растворимые полиимиды, пленки из к-рых изготавливают поливом из р-ра или экструзией. Свойства этих пленок аналогичны свойствам П. п., описанных выше. Кроме того, в США освоено производство пленок на основе полиимидоэфиров и полиимидоамидов. Ниже приведены нек-рые свойства пленки на основе полиимидоэфира:

Прочность при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²)	при 20 °С 105(1050) при 200 °С 44(440)
Относительное удлинение, %	14—23
Модуль упругости, Мн/м ² (кгс/см ²)	3100(31 000)
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 50 гц	0,006
Диэлектрич. проницаемость при 1 гц	3,1

Пленки на основе полиимидоэфиров обладают хорошим комплексом физико-механич. и электроизоляционных свойств, но значительно меньшей термостабильностью, чем П. п.; например, срок их службы при 240 °С составляет только 1000 ч. Однако гидролитическая устойчивость полиимидоэфирных пленок выше, чем полиимидных.

Впервые промышленное производство П. п. было освоено в США в 1961 (фирменное название ка-п-тон Н). В СССР П. п. выпускают под названием «пленка ПМ».

Лит.: Справочник по пластическим массам, под ред. М. И. Гарбара [и др.], т. 2, М., 1969, с. 317; Такахаши Г., Пленки из полимеров, пер. с япон., Л., 1971.

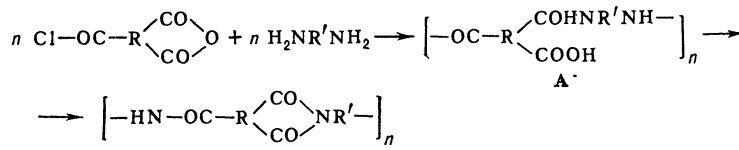
См. также лит. при ст. Полиимиды.

А. А. Пешехонов.

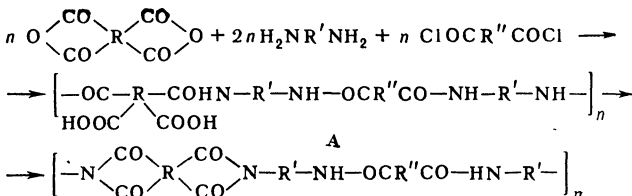
ПОЛИИМИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ — см. Термостойкие лакокрасочные покрытия.

ПОЛИИМИДОАМИДЫ (polyimide-amides, Polyimide-amide, polyimide-amides) — полимеры, содержащие в основной цепи макромолекулы амидные (—CO—NH—) и имидные (—CO>N—) группы. П. получают полициклоконденсацией в две стадии (на первой синтезируют полиамидокислоту А, на второй осуществляют ее циклодегидратацию):

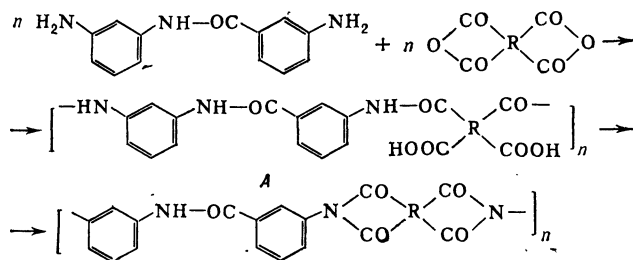
1. Трикарбонных к-т или их производных с первичными диаминами, напр.:



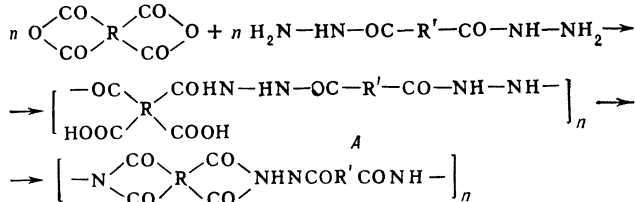
2. Диангидридов тетракарбонных к-т, первичных диаминов и хлорангидридов дикарбонных к-т:



3. Диангидридов тетракарбонных к-т с первичными диаминами, в молекуле к-рых содержатся амидные группы, или первичных диаминов с дикарбонными кислотами, содержащими в молекуле имидные группы, например:



4. Дигидразидов дикарбоновых к-т с диангидами тетракарбоновых к-т:



П. получают преимущественно по первому методу. Основными мономерами для синтеза П. являются: диаминны — бензидин, *m*- и *n*-фенилендиамин, 4,4'-диаминодифенилоксид, 4,4'-диаминодифенилметан, 3,3'- и 4,4'-диаминобензанилиды; диангидриды пиромеллитовой, 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой, 3,3', 4,4'-бензофенонтетракарбоновой к-т, 4-хлорформилфталевый ангидрид (хлорангидрид тримеллитового ангидрида).

Синтез полиамидокислот (А) осуществляют при темп-рах от -10 до 20°C в р-ре *N,N*-диметилформамида, *N,N*-диметилацетамида, *N*-метилпирролидона и др. Полиамидокислоты растворимы в указанных растворителях, а также в смесях их с алифатич. кетонами, сложными эфирами или ароматич. углеводородами. Такие полиамидокислоты гидролитически более устойчивы, чем полиамидокислоты, образующиеся на первой стадии синтеза полиимидов. Тем не менее, как правило, из р-ра А не выделяют. Циклодегидратацию, к-рую проводят после формирования изделия, осуществляют при комнатной темп-ре под действием химич. агентов (напр., смеси пиридина и уксусного ангидрида) или нагреванием в течение нескольких ч при $200-250^\circ\text{C}$. При этом концентрация р-ров полиамидокислот, применяемых, напр., в качестве лаков, составляет 32%, а вязкость таких р-ров при 25°C в диметилацетамиде, диметилформамиде, диметилсульфоксиде и метилпирролидоне соответственно 1,4, 0,4, 2,0 и 6,3 н.сек/см² (14, 4, 20 и 63 нз).

Наиболее интересны ароматич. П. — твердые аморфные вещества светло-желтого цвета; плотность при 20°C 1,4 г/см³. П. растворимы в диметилформамиде, диметилацетамиде с добавкой LiCl, в конц. H₂SO₄, нерастворимы в воде. П. отличаются высокой тепло- и термостойкостью (темп-ра стеклования $250-275^\circ\text{C}$, потеря массы П. за 1 мес при 210°C составляет 1%). С увеличением содержания в П. амидных группировок улучшается эластичность полимера, но ухудшается термостойкость.

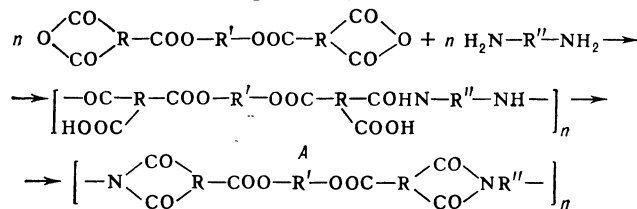
Полиамидокислоты применяют для приготовления лакокрасочных материалов, из к-рых получают нагревостойкие электроизоляционные покрытия, а также в качестве связующих для стеклопластиков, к-рые пресуют при темп-рах до 200°C , что выгодно отличает их от др. высокотермостойких связующих (напр., полиимидов и полибензимидазолов). Срок службы полиамидоимидных эмалей при 240°C достигает 20 000 ч, а стеклопластики на основе П. можно длительно эксплуатировать при 260°C .

П. выпускают в промышленном масштабе в США под названием а моко А I полимер.

Лит.: Ли Г., Стоффи Д., Невилл К., Новые линейные полимеры, пер. с англ., М., 1972. Я.С.Выгодский.

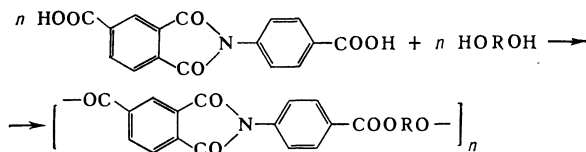
ПОЛИИМИДОЭФИРЫ (polyimide-esters, Polyimide-ester, polyimide-esters) — гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи макромолекулы сложноэфирные ($-\text{CO}-\text{O}-$) и имидные ($\begin{array}{c} -\text{CO}- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}- \end{array}$) группы. В пром-сти П. получают:

1. Полициклоконденсацией диангидридов тетракарбоновых к-т, содержащих сложноэфирные связи, с первичными диаминами в две стадии (на первой синтезируют полиэфироамидокислоту А, на второй осуществляют ее циклодегидратацию):



Синтез полиэфироамидокислот проводят при комнатной темп-ре в р-ре *N,N*-диметилформамида, *N,N*-диметилацетамида, *N*-метилпирролидона или др. полярных растворителей, в к-рых А растворимы. Таким способом получают А с приведенной вязкостью 0,5%-ного р-ра в диметилформамиде не менее 1,7 дл/г. Циклодегидратацию, к-рую проводят после формирования изделия из А, а также при отверждении лака или клея, осуществляют при $200-250^\circ\text{C}$ или при комнатной темп-ре под действием химич. агентов (напр., смеси пиридина и уксусного ангидрида).

2. Поликонденсацией дикарбоновых к-т или диолов, содержащих имидные группы, соответственно с диолами или дикарбоновыми к-тами, напр.:



Процесс проводят в расплаве или р-ре при темп-ре выше 200°C в присутствии катализаторов, напр. уксуснокислого цинка или триоксида сурьмы.

Наиболее интересны ароматич. П. (из ароматич. первичных диаминов, напр. 4,4'-диаминодифенилового эфира, бензидина, *m*-фенилендиамина, 4,4'-диаминодифенилметана, и таких диангидридов, как продукт взаимодействия тримеллитового ангидрида и диацетата гидрохинона). П. — твердые аморфные вещества белого или светло-желтого цвета, легко кристаллизующиеся при нагревании выше темп-ры стеклования ($240-270^\circ\text{C}$) до высоких степеней кристалличности (85-90%); не растворяются в воде и большинстве органич. растворителей. Они обладают высокой тепло- и термостойкостью (остаются гибкими после выдерживания при 240°C в течение 750 ч или при 325°C в течение 100 ч). По термоокислительной стабильности П., как правило, уступают ароматич. полиимидам, но превосходят ароматич. полиэфир (полиарилаты). Ниже приведены свойства пленок из П.:

Прочность при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²)	
при 20°C	120—150 (1200—1500)
при 200°C	50—60 (500—600)
Относительное удлинение, %	
при 20°C	15—20
при 200°C	40—65

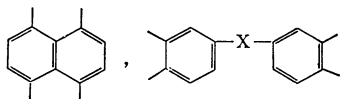
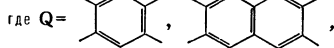
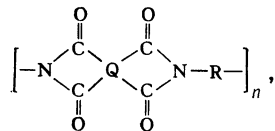
Модуль упругости при растяжении (20 °С), Мн/м ² [кгс/см ²]	(30—55)·10 ² [(30—55)·10 ³]
Уд. объемное электр. сопротивление, Том·м [ом·см]	(1,2—3,5)·10 ² [(1,2—3,5)·10 ¹⁶]
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 1 Мгц	0,005
Диэлектрич. проницаемость при 1 Мгц	3,0

Из полиэфироамидокислот изготавливают лакокрасочные материалы, а также клей, термич. обработка к-рых приводит к конечному продукту — полиимидоэфир. Покртия из П. характеризуются нагревостойкостью и обладают электроизоляционными свойствами. Из П. производят также пленки.

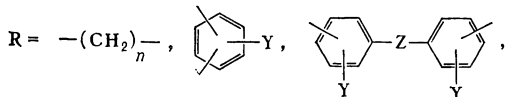
Лит.: Ли Г., Стоффи Д., Невилл К., Новые линейные полимеры, пер. с англ., М., 1972; Власова К. Н., Танунина П. М., Палладина Т. И., Пласт. массы, № 2, 25 (1969); Адрова Н. А. [и др.], Высокомолекуляр. соед., А15, № 1, 153 (1973). Я. С. Выгодский.

ПОЛИИМИДЫ (polyimides, Polyimide, polyimides) — полимеры, содержащие в основной или боковой цепи макромолекулы циклич. имидную группу I. К П., у к-рых имидная группа расположена в боковой цепи, относятся, напр., *N*-винилимидов полимеры и имидов непредельных кислот полимеры. В данной статье рассмотрены только П. с имидными группами в основной цепи. По строению П. могут быть алифатическими, алициклическими или ароматическими, по структуре — линейными или трехмерными. Наибольшее практич. применение получили ароматич. линейные П. благодаря ценным физико-механич. свойствам, не изменяющимся в течение длительного времени в широком темп-рном интервале (от—200 до 300 °С).

Получение. П. получают полициклоконденсацией, радикальной полимеризацией (или сополимеризацией), по реакции Дильса — Альдера — Альдера и 1,3-дипольного циклоприсоединения. Наибольшее значение имеют П. общей ф-лы:

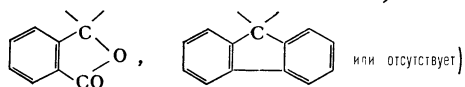


(X = —O—, —CO—, —SO₂—, >Si(CH₃)₂ или отсутствует);



(Y = —H, —Hal, —CH₃, —OCH₃ и др.;

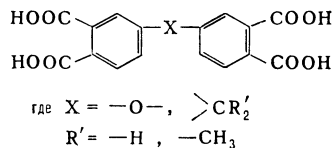
Z = —O—, —CH₂—, —S—, —SO₂—, >C(CF₃)₂,



Такие П. получают полициклоконденсацией ароматич. тетракарбоновых к-т или их производных (диангидридов, кислых диэфиров) с алифатич. или ароматич. диаминами.

П., содержащие в основной цепи алифатич. звенья, получают, как правило, полициклоконденсацией в расплаве солей алифатич. диаминов с алифатич. или ароматич. тетракарбоновыми к-тами или их кислыми диэфирами при 110—140 °С. Чтобы завершить реакцию, реакционную массу дополнительно нагревают в течение нескольких часов при 250—300 °С. Для достижения высокой мол. массы образующиеся П. в условиях реакции должны находиться в расплавленном состоянии. Наиболее высокомолекулярные П., способные к переработке, получаются по этому методу из пиромеллитового диангидрида и алифатич. диаминов, содержащих не менее 9 атомов углерода в линейной цепи или не менее 7 при наличии разветвлений. Диамины с меньшим числом атомов С в молекуле дают неплавкие и нерастворимые полипиромеллитимиды.

Плавкие формуемые П. высокой мол. массы получают также из алифатич. диаминов с более короткой углеводородной цепью, но при использовании производных тетракарбоновых к-т след. строения:

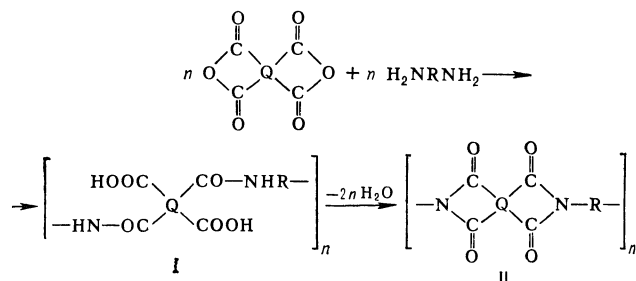


Полициклоконденсация в расплаве не применима для получения высокоплавких высокомолекулярных П. (особенно полипиромеллитимидов) на основе ароматич. диаминов.

Алифатич. П. синтезируют также высокотемпературной полициклоконденсацией в органич. растворителях в одну или две стадии.

Ароматич. П. получают обычно полициклоконденсацией диангидридов ароматич. тетракарбоновых к-т и ароматич. диаминов в р-ре в одну или две стадии. Из диангидридов тетракарбоновых к-т наибольшее практич. применение получили диангидриды пиромеллитовой, 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой, 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой и 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой к-т. Из диаминов чаще всего применяют *m*- и *n*-фенилендиамина, бензидин, 4,4'-диаминодифенилсульфон. Ввиду доступности диангидрида пиромеллитовой к-ты первыми были получены и наиболее полно изучены полипиромеллитимиды, в частности выпускаемый в пром-сти полидифениленоксидпиромеллитимид.

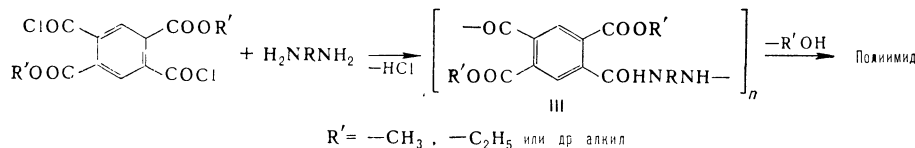
При синтезе ароматич. П. в две стадии на первой получают полиамидокислоту (I):



Для этого к р-ру ароматич. диамина в полярном растворителе (напр., в *N,N*-диметилформамиде, *N,N*-диметилацетамиде, *N*-метилпирролидоне или пиридине) при 15—35 °С и перемешивании прибавляют эквимолярное количество порошкообразного диангидрида тетракарбоновой к-ты. По мере прибавления диангидрида вязкость р-ра увеличивается (до нескольких единиц *n*·сек/м², или до нескольких десятков *n*з). С измене-

нием порядка прибавления реагентов молекулярная масса образующейся полиамидокислоты уменьшается вследствие протекания побочных реакций диангида с растворителем или растущей полимерной цепью. Для образования полиамидокислоты существенное значение имеют природа реагирующих веществ, чистота мономеров и растворителя, темп-ра (при проведении процесса выше 50 °С в большинстве случаев не удается достичь высокой мол. массы); менее существенна концентрация мономеров (обычно концентрация образующейся полиамидокислоты 15—25% по массе). Р-ры полиамидокислот используют непосредственно для переработки в изделия; для получения преспорошков полиамидокислоты выделяют из р-ра осаждением в большой избыток осадителя, однако при этом полимер сильно деструктурируется, т. к. карбоксильные группы в орто-положении к амидной связи сильно катализируют ее распад.

Полиамидокислоты — волокнистые вещества белого цвета, растворимые в растворителях амидного типа, диметилсульфоксиде и в смесях их с бензолом, ксилолом, циклогексаном. Мол. массы полиамидокислот составляют: $\bar{M}_n = 15\,000\text{—}55\,000$, $\bar{M}_w = 25\,000\text{—}270\,000$. Р-ры полиамидокислот при комнатной и повышенных темп-рах нестабильны из-за самопроизвольной деструкции, поэтому хранят их при темп-рах не выше 0 °С. Более устойчивы в р-ре соли полиамидокислот и третичных аминов. Высокой устойчивостью как в р-ре, так и в чистом виде обладают полиамидоэфир (III), получаемые полициклоконденсацией дихлорангидридов кислых диэфиров тетракарбоновых к-т и первичных диаминов в N,N-диметилацетамиде или N-метилпирролидоне при 5—15 °С, напр.:



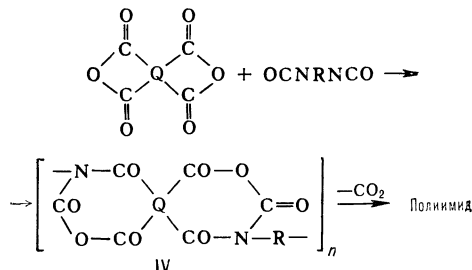
На второй стадии полициклоконденсации осуществляют имидизацию полиамидокислот или их производных как таковых (в виде порошка) или в виде изделий (пленки, волокна). Термич. имидизацию проводят ступенчатым нагреванием полиамидокислоты от 200 °С до 300—400 °С в вакууме или в инертной атмосфере. Этим способом получают только тонкие пленки, т. к. при изготовлении пленок большой толщины выделяющаяся при циклизации вода вызывает деструкцию полимера и нарушает монолитность пленок.

Химич. имидизация заключается в обработке полиамидокислоты дегидратирующими агентами (напр., ангидридами или хлорангидридами к-т, карбодиимидами) в присутствии катализатора (третичный амин, напр. пиридин, триэтиламин, изохинолин) в среде органич. растворителей. Напр., пленку полиамидокислоты выдерживают при 20 °С в ванне, содержащей р-р уксусного ангидрида и пиридина (50 : 50) в бензоле; спустя 24 ч пленку вынимают, высушивают при 20 °С на воздухе, а затем прогревают в течение 1 ч при 200—300 °С для достижения максимально возможной степени имидизации. Благодаря отсутствию деструктивных процессов при химич. циклизации получаются П. более высокой мол. массы, чем при термической; этим способом получают и более толстые пленки. Физико-химич. свойства получаемых ароматич. П. зависят от степени циклизации.

О степени превращения полиамидокислоты в П. судят по уменьшению в ИК-спектрах полимеров интенсивности полос поглощения, характерных для амидных связей (1550, 1680, 3260 см^{-1}), карбоксильных групп (1710 см^{-1}), и по появлению и интенсивности полос по-

глощения, характерных для имидного цикла (720, 1380, 1735, 1780 см^{-1}). Хотя по данным ИК-спектров максимальная степень циклизации достигается после прогрева полиамидокислоты при 200—220 °С в течение 90—120 мин, для получения П. с оптимальными физико-химич. свойствами требуется дополнительный прогрев при 300—400 °С в течение нескольких часов.

При синтезе П. полициклоконденсацией тетракарбоновых кислот или их производных с диизоцианатами, например:



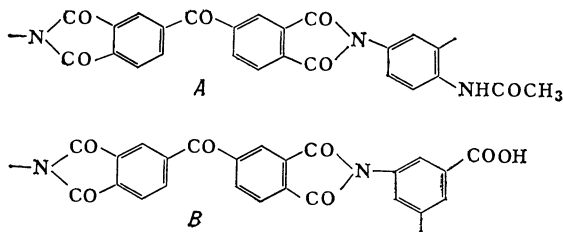
на первой стадии при 40—50 °С, иногда в присутствии катализаторов (напр., триэтиламина, диметилфениламина, бензойной или акриловой к-ты), образуется полиацилоксимид (IV), превращающийся в П. при дальнейшем нагревании сначала при 80—140 °С и затем при 250—300 °С. Полиацилоксимид более стабилен, чем полиамидокислота, но имеет низкую молекулярную массу.

Ввиду сложности синтеза П. в две стадии, разрабатываются одностадийные методы, имеющие особое значение для получения растворимых и плавких П. Синтез высокомолекулярных растворимых П., содержащих объемные циклические группы, а также ряда др. П. осуществлен полициклоконденсацией эквивалентных количеств диангида

тетракарбоновой кислоты и соответствующего диамина [например, анилинфталена, 9,9-бис-(4-аминофенил)флуорена] в одну стадию при 190—210 °С в растворе (например, в нитробензоле, бензонитриле, сульфолане) в токе инертного газа. Т. к. этот процесс обратим, для получения П. высокой мол. массы особое значение приобретает полнота удаления или связывания выделяющегося низкомолекулярного продукта реакции (воды). В ряде случаев получаемый р-р П. может быть непосредственно использован как связующее, а также для изготовления лакокрасочных материалов, пленок и волокон.

Полициклоконденсацией димида шпромеллитовой к-ты с различными алифатич. и алкилароматич. дигалогенидами в среде диметилацетамида при 70—140 °С в присутствии катализ. количеств третичных аминов (напр., триэтиламина, пиридина) или потана получены полипиромеллитимидамы низкой мол. массы. В одну стадию проводят также полициклоконденсацию диангида 2,3,5,6-пиридинтетракарбоновой к-ты с ароматич. диаминами в полифосфорной к-те при темп-ре ниже 180 °С.

Заменой части бифункционального мономера в исходных веществах мономером с числом функциональных групп в молекуле больше двух синтезируются сшитые П. Так, терморезистивные П. синтезируют на основе бензофенонтетракарбоновой к-ты и различных ароматич. диаминов в смеси с 2,4-диаминоацетанилидом и 3,5-диаминобензойной к-той. В макромолекулу образующегося форполимера входят фрагменты А и В (см. кол. 835), содержащие соответственно ацетиламинную и карбоксильную группы.



При темп-рах выше 200 °С форполимер непосредственно в изделии переходит в неплавкое и нерастворимое состояние в результате реакции по ацетамидной и карбонильной группам. Такие терморезистивные П. применяют в качестве высокотермостойких связующих в производстве стеклопластиков.

Свойства. Алифатич. П. — твердые, легко кристаллизующиеся вещества белого или желтого цвета (в зависимости от строения тетракарбоновой к-ты и диамина); могут быть получены высокой молекулярной массы.

Алифатич. полипиромеллитимиды на основе диаминов, содержащих менее 7 атомов С в молекуле, характеризуются высокими темп-рами плавления, лежащими выше их темп-р разложения, и не растворяются в известных органич. растворителях. Поэтому из таких П. обычными методами не удается получить изделий с хорошими физико-химич. свойствами. Полипиромеллитимиды алифатич. диаминов с более длинной нормальной (не менее 9 атомов С) или разветвленной (не менее 7) углеводородной цепью, а также П. др. тетракарбоновых к-т размягчаются при темп-рах ниже 300 °С; такие П. хорошо перерабатываются прессованием или литьем под давлением, для них характерна весьма низкая темп-ра стеклования (100—200 °С). В аморфном состоянии такие П. хорошо растворимы в крезоле, *сим.м.*-тетрахлорэтаноле, хлороформе, нерастворимы в диметилацетамиде, диметилформамиде, ацетоне, бензоле и др. Из р-ров этих П. можно формировать пленки (прочность при растяжении пленки П. дифенилоксидтетракарбоновой к-ты и октаметиленамина 50 Mn/m^2 , или 500 $кгс/см^2$, относительное удлинение 65%).

Ароматич. П. — твердые негорючие вещества преимущественно аморфной структуры; цвет зависит от химич. строения исходных веществ (напр., полидифенилоксидпиромеллитимид — золотистого цвета, полидифениленпиромеллитимид — темно-красного, а П. дифенилоксидтетракарбоновой к-ты и анилифтаleiна — белого цвета). Ароматич. П. отличаются от большинства органич. полимеров весьма высокой плотностью (1,35—1,48 $г/см^3$). Мол. масса (M_w) П. 50 000—150 000.

Ряд свойств П. обусловлен существованием сильного межмолекулярного взаимодействия, связанного с наличием в основных цепях имидных циклов и бензольных колец. Так, для ароматич. П. характерны высокие темп-ры переходов: темп-ры размягчения выше 200 °С и темп-ры плавления выше 400 °С. Многие П. хорошо кристаллизуются. Большинство ароматич. П. не растворяется в органич. растворителях и инертно к действию масел, а также почти не изменяется при действии разб. к-т. Аморфные П. с боковыми метильными, метоксильными группами или с объемными циклич. группировками (фталидной, флуореновой, антроновой, фталимидной) растворяются вплоть до высоких концентраций (10% и выше) в N,N-диметилформамиде, N,N-диметилацетамиде, метилхлориде, диоксане, *сим.м.*-тетрахлорэтаноле, крезоле, нитробензоле. В конц. кислотах, таких, как дымящая азотная или серная, особенно при нагревании, ароматич. П. растворяются, однако растворение сопровождается деструкцией.

Под действием щелочей и перегретого пара ароматич. П. гидролизуются. П. несколько более чувствительны к воде, чем большинство др. линейных гетероцепных полимеров. Напр., водопоглощение пленкой каптон Н (см. *Полиимидные пленки*) при относительной влажности 50% происходит в 6 раз быстрее, чем *полиэтилентерефталатной пленкой*. Вместе с тем у пленки сохраняется 75% начального удлинения и 90% исходной ударной вязкости после кипячения в воде в течение 15 сут. П. (на основе пиромеллитового ангидрида и 4,4'-диаминодифенилоксида) после кипячения в воде содержит 3% воды; при этом прочность при растяжении уменьшается в 2 раза. П. отличаются высокой устойчивостью к действию озона: после выдержки в течение 3700 ч на воздухе, содержащем 2% озона, прочность при растяжении пленки каптон Н уменьшается в 2 раза. Пленка становится хрупкой после облучения солнечным светом в течение 6 мес. П. деструктурируются под действием гидразинида.

Изотропные пленки из ароматич. П. обладают высоким модулем упругости [при комнатной темп-ре 3·10³—10·10³ Mn/m^2 (30·10³—100·10³ $кгс/см^2$)], к-рый может быть дополнительно увеличен в результате ориентационной вытяжки пленки. При ориентации волокон увеличение модуля упругости еще значительнее. Если ориентация пленки или волокна сопровождается сильным упорядочением структуры и кристаллизацией, модуль упругости может достигать значений 3·10⁴—4·10⁴ Mn/m^2 (30·10⁴—40·10⁴ $кгс/см^2$), характерных для неорганич. стекол и металлов.

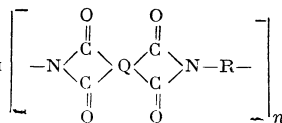
Изделия из ароматич. П. характеризуются высокой стабильностью размеров и низкой ползучестью при высоких темп-рах. Прочности при растяжении при комнатной темп-ре неориентированных пленок ароматич. П. достаточно высокие мол. масс в зависимости от химич. строения исходных веществ составляют 100—300 Mn/m^2 (1000—3000 $кгс/см^2$), а относительное удлинение 10—150%. При наличии в диангидридном или диаминном компоненте атомов кислорода или серы температура стеклования П. составляет 200—250 °С. В *высокоэластическом состоянии* такие П. ведут себя как слабосшитые каучуки. При этом у П. сохраняются достаточно высокие прочностные свойства (см. таблицу).

П. являются среднечастотными диэлектриками; диэлектрич. проницаемость лежит в области 3—3,5 и мало зависит от частоты и темп-ры. Уд. объемное электрич. сопротивление составляет 10³—10⁴ $Том·м$ (10¹⁷—10¹⁸ $ом·см$) при 20 °С и 1 $Том·м$ (10¹⁴ $ом·см$) при 200 °С; выше 200 °С зависимость удельного объемного электрического сопротивления от температуры определяется температурой размягчения. У большинства ароматич. П. тангенс угла диэлектрических потерь при 20 °С равен (1—1,5)·10⁻³; его величина незначительно зависит от частоты и температуры в интервале 50—230 °С.

П. характеризуются высокой термостойкостью и устойчивостью к действию γ-лучей, быстрых электронов и нейтронов. Наиболее высокой термостойкостью обладают П., макромолекулы к-рых содержат только ароматич. кольца и имидные циклы. Потери в массе у таких П. при 500 °С в вакууме не превышают 1—1,5% (по данным термогравиметрич. анализа). П. на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой к-ты и ароматич. диаминов устойчивы при нагревании до 450—500 °С. При наличии в макромолекулах между бензольными кольцами атома кислорода или серы потери в массе при этой же темп-ре достигают ок. 7%. П., содержащие в цепи метиленовые группы, разлагаются при 260—300 °С.

Ароматич. П. устойчивы в условиях длительного изотермич. нагревания при темп-рах до 350 °С. Еще более термостойки П., не содержащие в макромолекуле ато-

Свойства ароматических полиимидов общей формулы



Строение полиимида		Прочность при растяжении, Мн/м^2 (кгс/см^2)		Относительное удлинение, %		Модуль упругости, Мн/м^2 (кгс/см^2)		Темп-ра размягчения, $^{\circ}\text{C}$
Q	R	20 $^{\circ}\text{C}$	400 $^{\circ}\text{C}$	20 $^{\circ}\text{C}$	400 $^{\circ}\text{C}$	20 $^{\circ}\text{C}$	400 $^{\circ}\text{C}$	
		200 (2000)	100 (1000)	2	15	$8 \cdot 10^3$ ($80 \cdot 10^3$)	$1,2 \cdot 10^3$ ($12 \cdot 10^3$)	Не разм.
	То же	250 (2500)	60 (600)	20	80	$7 \cdot 10^3$ ($70 \cdot 10^3$)	$0,8 \cdot 10^3$ ($8 \cdot 10^3$)	То же
		180 (1800)	50 (500)	80	120	$3,5 \cdot 10^3$ ($35 \cdot 10^3$)	$0,6 \cdot 10^3$ ($6 \cdot 10^3$)	» »
То же		200 (2000)	50 (500)	120	150	$3,2 \cdot 10^3$ ($32 \cdot 10^3$)	$0,5 \cdot 10^3$ ($5 \cdot 10^3$)	» »
		140 (1400)	—	30	—	$2,9 \cdot 10^3$ ($29 \cdot 10^3$)	—	290 (490)**
То же		180 (1800)	80 (800)*	100	120*	$3,2 \cdot 10^3$ ($32 \cdot 10^3$)	$1,7 \cdot 10^3$ ($17 \cdot 10^3$)	270
То же		140 (1400)	—	40	—	$3 \cdot 10^3$ ($30 \cdot 10^3$)	—	260
		150 (1500)	—	100	—	$2,8 \cdot 10^3$ ($28 \cdot 10^3$)	—	200 (420)**
		100 (1000)	—	6	—	$4,5 \cdot 10^3$ ($45 \cdot 10^3$)	—	370

* При 200 $^{\circ}\text{C}$. ** В скобках приведена темп-ра плавления закристаллизованного П.

мов водорода, с отрыва к-рых при высоких темп-рах начинается деструкция. Так, П. на основе диангирида пиразинтетракарбонной к-ты и диаминотриазола не изменялся при нагревании при 400 $^{\circ}\text{C}$ в течение 25 ч, в то время как аналогичный П. на основе пиромеллитового диангирида в этих же условиях полностью деструктировался. Пленки П., содержащих в макромолекулах бензимидазольные, бензоксазольные или оксадиазольные звенья (такие П. получены полициклоконденсацией соответствующих диаминов с диангиридами пиромеллитовой или 3,3,4,4'-бензофенонтетракарбонной к-ты), после нагревания на воздухе при 325 $^{\circ}\text{C}$ в течение 332 ч теряли в массе 4—18%, но оставались прозрачными и достаточно гибкими.

Полиимид (в СССР марка ДФО) характеризуется след. показателями:

Теплостойкость по Вика, $^{\circ}\text{C}$	265
Прочность при растяжении, Мн/м^2 (кгс/см^2)	
при 20 $^{\circ}\text{C}$	120 (1200)
при 200 $^{\circ}\text{C}$	40—50 (400—500)
Относительное удлинение при 200 $^{\circ}\text{C}$, %	20—30
Модуль упругости, Мн/м^2 (кгс/см^2)	
при 20 $^{\circ}\text{C}$	3200 (32 000)
при 200 $^{\circ}\text{C}$	1500 (15 000)

Стеклопластики на основе терморективного полиимидного связующего (на основе 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбонной к-ты и м-фенилендиамина) после 100 ч нагревания при 315 $^{\circ}\text{C}$ обладают в 2 раза большей прочностью при растяжении, чем стеклопластик на основе линейного П. Деструкция ароматич. П. при 500—

600 $^{\circ}\text{C}$ в вакууме и на воздухе происходит в результате распада имидных циклов с выделением CO , CO_2 и образованием карбонизованного азотсодержащего остатка, обладающего полупроводниковыми свойствами (при деструкции П. в вакууме).

Для П. характерны низкий коэфф. трения (0,05—0,17 по стали), весьма высокая для органических полимеров теплопроводность 150—180 $\text{вт/м} \cdot \text{K}$ [$125—150 \text{ ккал/м} \cdot \text{ч} \cdot \text{C}$].

Переработка и применение. Монолитные изделия из неплавких полипиромеллитимидов получают по технологии, общей с порошковой металлургией. Сформованные заготовки подвергают механич. обработке. Формование стеклопластиков с использованием разб. р-ров связующего осуществляют в эластичном мешке посредством выдержки изделия в нем при 150—170 $^{\circ}\text{C}$ (и небольшим разрежении) в течение 4 ч и затем в течение 10 ч при 300—315 $^{\circ}\text{C}$ (мешок одноразового использования). Стеклопластик с более высоким содержанием связующего получают прессованием: сначала под давлением 0,07—0,175 Мн/м^2 (0,7—1,75 кгс/см^2) при 100—120 $^{\circ}\text{C}$ выдерживают в течение 1 ч, затем 1—2 мин при 300—315 $^{\circ}\text{C}$, после чего давление повышают до 1,5—2,0 Мн/м^2 (15—20 кгс/см^2) и выдерживают в течение 30 мин. Стеклопластики изготавливают также намоткой стекловолокон, пропитанных связующим, на нагретый до 65 $^{\circ}\text{C}$ сердечник с последующей выдержкой при 150—175 $^{\circ}\text{C}$ в течение 4 ч и затем при 300—315 $^{\circ}\text{C}$ в течение 10 ч. Полиимид (марка ДФО) перерабатывается литьем под давлением и прессованием при 380—390 $^{\circ}\text{C}$.

На основе ароматич. П. получают все виды технич. материалов, предназначенных для длительной надежной эксплуатации при темп-рах 250—300 °С. В полупромышленных и промышленных масштабах выпускаются электроизоляционная полиимидная пленка, эмаль для обмоточных проводов, заливочные компаунды, связующие, пластмассы, пенопласты, волокна (см. *Термостойкие волокна*), клеи (см. *Полиимидные клеи*), лакокрасочные материалы (см. *Термостойкие лакокрасочные покрытия*). Ароматич. П. рекомендованы в США для применения в самолетах и космич. двигателях.

Монолитные изделия из ароматич. П. используются в качестве высокотемпературных антифрикционных самосмазывающихся материалов, прокладок и конструктивных изделий.

Впервые высокомолекулярный ароматич. П. был синтезирован Эдвардсом и Робинсоном в 1955. Первый синтез П. из 4-аминофталевой к-ты осуществлен Боджертом Т. М. и Реншоу Р. Р. в 1908.

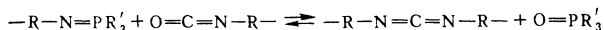
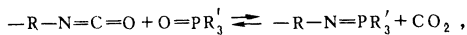
Лит.: Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, Л., 1968; Коршак В. В., Термостойкие полимеры, М., 1969; Котон М. М., ЖПХ, 42, в. 8, 1841 (1969); Кудрявцев Г. П., Термостойкие полимеры и волокна на их основе. Хим. волокна, № 4, 23 (1969); Ли Г., Стоффи Д., Невилл К., Новые линейные полимеры, пер. с англ., М., 1972; Карлаш И. Е., Телешов Э. Н., Синтез, свойства и применение высокотермостойких гетероциклических полимеров, М., 1971 (Итоги науки. Серия Химия, 27); Фрейзер А. Г., Высокотермостойкие полимеры, пер. с англ., М., 1971. М. М. Котон.

ПОЛИ-ε-КАПРОАМИД — см. *Капролактама полимеры*.

ПОЛИКАПРОЛАКТАМ — см. *Капролактама полимеры*.

ПОЛИКАРБОДИМИДЫ (polycarbodiimides, Polycarbodiimide, polycarbodiimides) — полимеры общей ф-лы $[-R-N=C=N-]_n$, где R — бифункциональный алифатич. или ароматич. радикал.

П. обычно получают с количественным выходом поликонденсацией ди- и полиизоцианатов в р-ре при 25—250 °С и атмосферном давлении в присутствии фосфорорганич. катализаторов (фосфиноксидов, фосфенов, фосфоанов или др.), напр.:



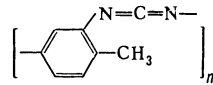
Растворителями служат, гл. обр., ароматич. углеводороды или их смеси с полярными органич. соединениями, напр. смесь хлорбензола с диметилсульфоксидом.

В зависимости от функциональности изоцианата образуются линейные, разветвленные или сшитые П. Варьируя время и темп-ру реакции, можно получать линейные П. с коцевыми группами $-N=C=O$ или без них.

П. — продукты от белого до рыжевато-коричневого цвета, нерастворимые в органич. растворителях и воде. Метастабильные р-ры П. можно получить посредством иррадиации реакции до выпадения образующегося П. из р-ра (особенно в присутствии полярных растворителей, напр. диметилсульфоксида). П. плавятся, как правило, выше 200 °С и характеризуются высокой вязкостью расплава. Для ИК-спектров П. характерна полоса поглощения в области 4,70—4,80 мкм (колебания группы $-N=C=N-$).

Наиболее интересны ароматич. П., обладающие высокими механич. и диэлектрич. свойствами. Так, пленки из поли-3,3'-диметокси-4,4'-дифениленкарбодимида имеют модуль упругости 8300 Мн/м² (83 000 кгс/см²); относительное удлинение 6,2%; прочность при растяжении 280 Мн/м² (2800 кгс/см²); диэлектрич. проницаемость при 10²—10⁵ гц 3,4 (25 °С); 3,8 (170 °С); тан-

генс угла диэлектрич. потерь 0,002—0,003 (25 °С); уд. объемное электрич. сопротивление выше 1·10¹⁴ ом (25 °С), 2,2·10¹¹ ом (220 °С). Поли-2,4-толуленкарбодимид при 100 °С ведет себя как эластомер. П., полученные поликонденсацией полиэфиров, содержащих коцевые изоцианатные группы, также являются эластомерами. Поликарбодимид, синтезированный поликонденсацией толуиледиизоцианата [катализатор — 2,4,6-трис-(диалканоламино)-С-триазин] является жестким пенопластом; он обладает высокими диэлектрическими свойствами, в пламени не горит и не выделяет дыма.



Пленки из многих П. устойчивы к действию кипящих водных р-ров к-т (10%-ной H₂SO₄), щелочей (3 н. р-ра NaOH) и оснований (10%-ного этаноламина). Однако П. в виде тонкодисперсных порошков или метастабильных р-ров взаимодействуют с этими реагентами и др. соединениями, содержащими подвижные атомы водорода, напр. с водой, сероводородом, спиртами, аминами и к-тами, с образованием соответственно *полимочевины*, *политиомочевины*, поли-О-алкилизомочевины, полигуанидина и полиацилмочевины.

Методом полива из расплава или р-ров П. можно получать пленки. П. могут служить стабилизаторами полимеров, содержащих сложэфирные группы. Защитное действие поликарбодимидов заключается в преимущественном взаимодействии групп $-N=C=N-$ с кислотами, выделяющимися при деструкции полиэфиров, что предохраняет полимер от автокаталитического разложения.

Лит.: Бочаров Б. В., Усп. хим., 34, № 3, 488 (1965); K u r z e r F., D o u r a g h i - Z a d e h K., Chem. Revs., 67, № 2, 107 (1967); W i n d e m u t h E., Kunststoffe, 57, № 5, 337 (1967). Д. Г. Вальковский.

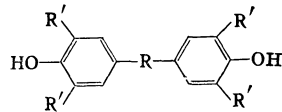
ПОЛИКАРБОНАТЫ (polycarbonates, Polykarbonate, polycarbonates).

С о д е р ж а н и е:

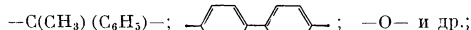
Получение	840
Свойства	845
Переработка и применение	849

Поликарбонаты — сложные полиэферы угольной к-ты и диоксисоединений. Общая формула поликарбонатов $[-O-R-O-CO-O-R-]_n$. В зависимости от природы R поликарбонаты м. б. алифатич., жирноароматич. и ароматическими, в зависимости от структуры макромолекулы — линейными, разветвленными и трехмерными. Наибольший интерес представляют линейные ароматич. П. благодаря определенному комплексу физико-механич. показателей.

Получение. Для синтеза П. используют ароматич. диоксисоединения — двухатомные фенолы типа *бис*-(4-оксифенил)алканов



где R = $-CH_2-$; $-CH(CH_3)-$; $-C(CH_3)_2-$; $-CH(C_6H_5)-$;



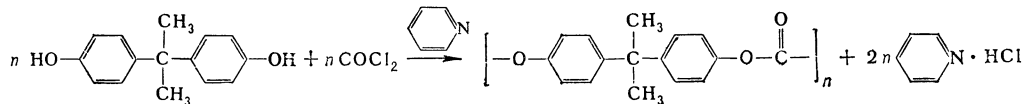
R' = $-H$; $-Cl$; $-Br$; $-CH_3$; $CH_2=CH-CH_2-$

В пром-сти применяют гл. обр. 2,2-бис-(4-оксифенил)-пропан (наз. также диданом, дифенилолпропаном, бисфенолом А). Вторым компонентом служит фосген (дихлорангидрид угольной к-ты) или диарилкарбонаты (напр., дифенилкарбонат).

В пром-сти П. получают фосгенированием диоксисоединений газообразным фосгеном в среде пиридина

или р-ром фосгена в инертном органич. растворителе (напр., в хлористом метиле) на границе раздела фаз (*межфазной поликонденсацией*), а также переэтерификацией диарилкарбонатов ароматич. диоксисоединениями.

Фосгенирование в растворе. Процесс осуществляется в отсутствие воды в среде пиридина (см. *Поликонденсация в растворе*), к-рый служит одновременно катализатором и акцентором хлористого водорода (по периодич. схеме):



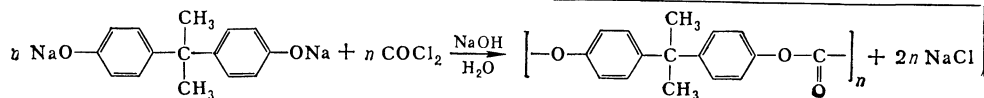
Реакция протекает при комнатной (или более низкой) темп-ре с высокой скоростью, что позволяет организовать процесс и по непрерывной схеме. Необходимое условие получения П. с высокой мол. массой и оптимальными свойствами — растворимость образующегося П. в пиридине. Т. к. в процессе реакции выделяется 2 моль хлоридата пиридина на 1 моль ароматич. диоксисоединения, необходимо использовать большой избыток пиридина (на 1 моль фосгена не менее 2 моль пиридина), чтобы реакция протекала в жидкой фазе. Для растворения полученного П. в реактор вводят также инертный растворитель (метилхлорид, бензол, толуол и др.) в таком количестве, чтобы после отделения пиридина и хлоридата пиридина оставался вязкий р-р П. в этом растворителе, что облегчает выделение и очистку П.

К полученному вязкому р-ру П. после отмывки хлоридата пиридина прибавляют при перемешивании осадитель (напр., гептан, петролейный эфир), отфильтровывают образовавшийся тонкодисперсный белый осадок, к-рый сушат при 120 °С в вакууме. Смесь растворителя и осадителя, полученную после фильтрования, высушивают, разделяют перегонкой и возвращают в процесс. Водную фазу, содержащую хлоридат пиридина и растворитель, нейтрализуют эквивалентным количеством каустика. Из полученной смеси сначала отгоняют растворитель, а затем азеотроп пиридина с водой, к-рый разделяют. Пиридин вторично перегоняют до требуемой чистоты и возвращают в процесс.

Описанный процесс можно использовать для получения всех П., растворимых в инертном растворителе. Метод применяют обычно для синтеза большинства П. на основе производных бис-(4-оксифенил)метана, а также таких диоксисоединений, к-рые претерпевают химич. изменения в щелочных средах или неустойчивы при нагревании до высоких темп-р (280—300 °С). Мол. масса образующегося П. (60 000—80 000) в основном зависит от темп-ры реакции, количества пиридина, скорости прибавления фосгена, присутствия агентов обрыва цепи (монофенолов).

Преимущество данного метода заключается в том, что поликонденсация протекает в гомогенной жидкой фазе при комнатной или более низкой темп-ре; недостатки — использование дорогостоящего пиридина, растворителя и осадителя, к-рые необходимо регенерировать.

Фосгенирование на границе раздела фаз. При получении ароматич. П. этим методом используют водные щелочные р-ры ароматич. диоксисоединений и р-р фосгена в инертном органич. растворителе:



Кроме фосгена, можно использовать дихлоругольные эфиры ароматич. диоксисоединений, а также трихлорметилэтер хлоругольной к-ты (дифосген), бис-трихлорметилкарбонаты ароматич. диоксисоединений.

В реакции используют избыток сильной щелочи (NaOH, KOH), т. к. реакционная среда должна иметь pH > 10. Процесс экзотермичен, поэтому необходимо охлаждение реакционной смеси (оптимальная темп-ра реакции 20—25 °С). При повышении темп-ры возрастает скорость гидролиза фосгена и бисфенольных эфиров хлоругольной к-ты, что приводит к снижению мол. массы и

выхода П. Полимер, обладающий лучшим комплексом свойств, получается при использовании в качестве инертного растворителя метилхлорида или хлороформа, в к-рых растворим и фосген, и образующийся П. Т. к. щелочные соли ароматич. диоксисоединений легко окисляются в щелочной среде, в реакционную смесь рекомендуется вводить восстановители (дитионат натрия, сульфит натрия и др.).

Процесс осуществляют путем непрерывного перемешивания реакционной смеси в реакторе (см. рис.) при комнатной (или более низкой) темп-ре. В резуль-

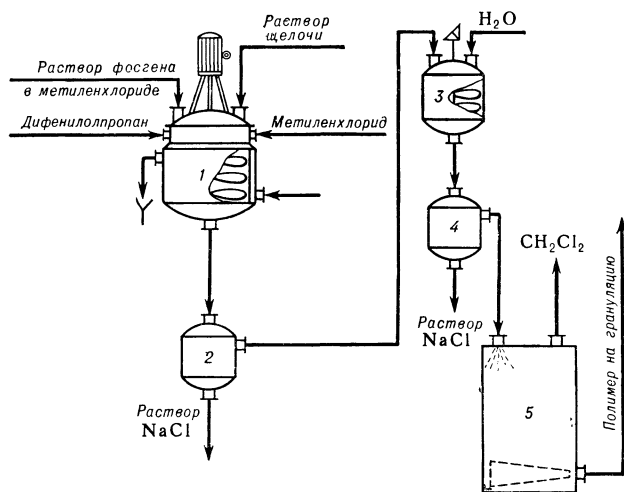


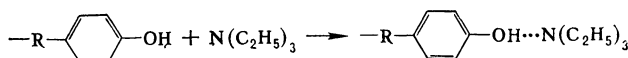
Схема получения П. фосгенированием бисфенола А методом межфазной поликонденсации: 1 — реактор, снабженный мешалкой; 2 — флорентийский сосуд; 3 — аппарат для промывки; 4 — флорентийский сосуд для отделения р-ра П. в CH₂Cl₂ от водной фазы; 5 — сушилка.

тате образуется р-р П. незначительной вязкости. К нему добавляют катализатор (триэтиламин), и перемешивание продолжают до получения вязкого р-ра П., к-рый разбавляют хлористым метилом, доводя вязкость до желаемой величины. Органич. фазу отделяют, П. промывают водой до полного удаления солей и щелочи. Для удаления электролитов и части воды р-ры П. можно также охлаждать ниже 0 °С, а затем отфильтровывать соль и лед. Р-ры П. в органич. растворителе, предварительно высушенные, напр. азеотропной отгонкой или осушающими агентами, можно использовать непосредственно для получения пленок или волокон. Необходимая вязкость р-ра достигается отгонкой избыт-

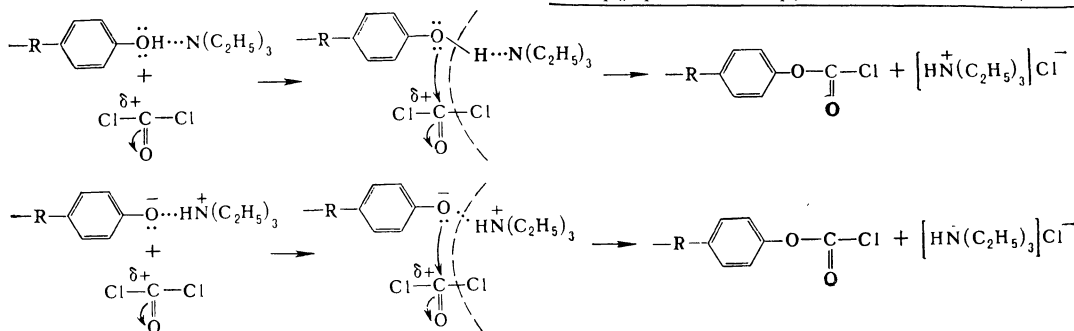
ка растворителя. Из р-ра П. выделяют осаждением нерастворителем (напр., гектаном); образовавшийся мелкодисперсный порошок отфильтровывают и сушат. Метод выделения осаждением может быть применен только для хорошо кристаллизующихся П. Полимеры с низкой способностью к кристаллизации при давлении осадителя образуют стойкие эмульсии, из к-рых выделить П. очень трудно.

Для получения П. высокой мол. массы в качестве катализаторов м. б. использованы третичные амины или четвертичные аммониевые основания, способные претерпевать перегруппировку Стивенса и превращаться в третичные амины, а также четвертичные фосфониевые, арсониевые и третичные сульфониевые соединения. Оптимальное количество катализатора определяется реакционной способностью исходных диокси соединений (напр., 2—3% от количества исходного бисфенола).

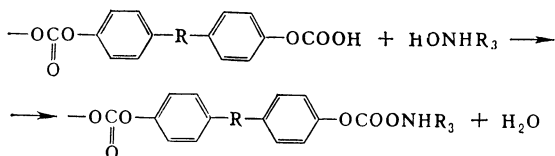
Триэтиламин (или др. третичный амин) образует с дифенолом или гидроксильной группой олигомера комплекс, к-рый переходит в органич. фазу:



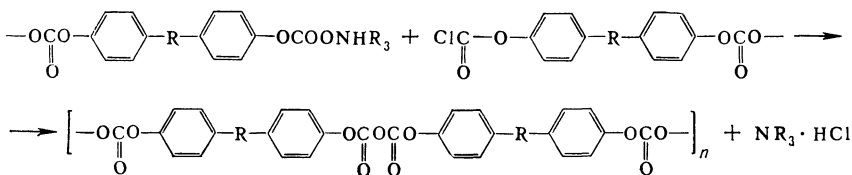
Нуклеофильная атака фосгена комплексом приводит к разрушению последнего и образованию новой связи за счет свободной пары электронов кислородного атома дифенола по схемат:



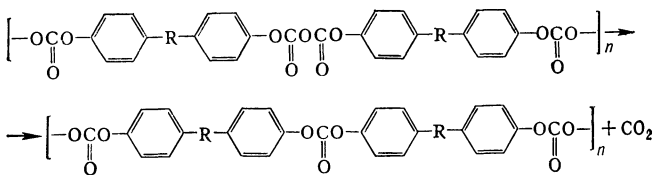
Приведенный выше механизм действует на начальной стадии реакции образования П. При более глубоких степенях превращения роль катализатора сводится к следующему: в ходе образования поликарбоната происходит частичный гидролиз концевых хлорформатных групп и превращение их в менее активные группы —ОСООН, к-рые очень медленно взаимодействуют с группами NaOAr— и значительно легче с катализатором (третичным амином), находящимся в каталитической или основной форме:



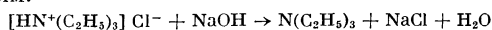
Образующаяся соль взаимодействует с негидролизовавшимися хлорформатными группами др. полимерной или олигомерной молекулы:



Ангидридоэфирная группа угольной к-ты стабилизируется, превращаясь в эфирную группу с элиминированием CO_2 :



Образующийся хлорид третичного амина переходит в водную фазу, где под действием щелочи превращается в основание, способное к дальнейшим превращениям:



Таким образом, в присутствии третичного амина частичный гидролиз хлорформатных групп не приводит к прекращению роста полимерной цепи, а способствует образованию более высокомолекулярного П.

При содержании катализатора, меньшем оптимального, группы —ОСООН образуются с более высокой скоростью, чем группы —ОСООНHR₃ взаимодействуют с хлорформатными. Это приводит к накоплению в системе групп —ОСООН. После израсходования всех хлорформатных групп на обоих концах макромоле-

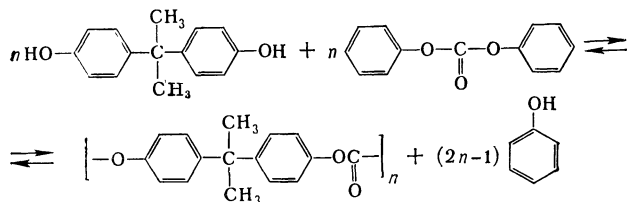
кул будут находиться неакционноспособные группы —ОСООН. При большом избытке катализатора ускоряется гидролиз хлорформатных групп, в результате чего повышается основность среды, и, следовательно, группы —ОСООН будут образовываться быстрее, чем расходоваться в реакциях с катализатором и хлорформатными группами. Гидролиз хлорформатных концевых групп в макромолекулах П., полученных в присутствии третичных аминов, протекает достаточно быстро. При получении П. в отсутствие третичного амина для завершения гидролиза необходима дополнительная выдержка реакционной смеси в щелочной среде.

• При использовании в качестве катализаторов третичных аминов и четвертичных аммониевых оснований межфазную поликонденсацию можно проводить по непрерывному методу.

Преимущество данного процесса — низкая темп-ра реакции (25 °С), применение только одного органич. растворителя и возможность получения П. высокой молекулярной массы (до 200 000); недостатки — необходимость промывания р-ра полимера очень большим количеством воды для полного удаления из него электролитов и использование для этого смесителей с сигмаобразными лопастями.

Перезтерификацией получают ароматич. П., температура

плавления k -рых ниже их темп-ры разложения. Поскольку перегидрификация диалкилкарбонатов в присутствии катализаторов щелочного характера протекает медленно даже при темп-ре выше 200°C и при этом диалкилкарбонат и образующийся П. частично разлагаются, в пром-сти в качестве эфиров угольной к-ты используют диарилкарбонаты (напр., дифенилкарбонат):



Перегидрификация — обратимая реакция, поэтому для получения высокомолекулярных П. с хорошим выходом необходимо удалить из реакционной смеси образующийся фенол. Процесс проводят в расплаве (см. *Поликонденсация в расплаве*) по периодич. схеме в две стадии в присутствии в качестве катализаторов гидроксидов или гидридов щелочных металлов, оксидов или органич. соединений алюминия, титана и цинка в количестве 0,0001—0,1% от массы образующегося П.; дифенилкарбонат берут в избытке для получения макромолекул с концевыми фенолкарбонатными группами. Реакцию осуществляют в автоклавах; первую стадию при $150-200^\circ\text{C}$ и остаточном давлении $2,67 \text{ кн/м}^2$, или 20 мм рт. ст. (при этом выделяется и удаляется из реактора основная масса фенола и образуется П. низкой мол. массы); вторую стадию при $250-280^\circ\text{C}$ и остаточном давлении $0,13-0,26 \text{ кн/м}^2$, или $1-2 \text{ мм рт. ст.}$ В результате образуется очень вязкий расплав, k -рый при охлаждении превращается в светлый, прозрачный, упругий полимер (мол. масса 20 000—50 000).

Преимущество данного метода — отсутствие растворителя, что позволяет получить сухой П., пригодный для непосредственного гранулирования. Благодаря низкому содержанию примесей электролитов такой П. обладает высокими термостойкостью и диэлектрич. свойствами.

Недостатки процесса — необходимость проведения перегидрификации при высокой темп-ре и глубоком вакууме и невозможность получения П. с мол. массой выше 50 000 вследствие значительного повышения вязкости расплава и протекания побочных реакций химич. деструкции.

Из смесей диоксисоединений, взятых в различных соотношениях, можно получать рассматриваемыми выше методами сополикарбонаты, или смешанные П. Свойства таких П. зависят от соотношения и химич. строения исходных дифенолов. Для синтеза блоксополикарбонатов сначала получают методом межфазной поликонденсации из различных двухатомных фенолов низкомолекулярные П. с концевыми реакционноспособными группами — $\text{O}-\text{COCl}$ (в виде p -ров в инертных растворителях). Затем различные p -ры смешивают и добавляют катализаторы (третичные амины), в результате чего получают высокомолекулярные блоксополимеры, состав, длину фрагментов и мол. массу k -рых можно регулировать, изменяя мол. массу исходных олигомерных П. и их соотношение. По сравнению со смесями соответствующих гомополикарбонатов блоксополикарбонаты обладают более высокими темп-рами плавления и модулем упругости.

Свойства. Ароматич. П. — высокоплавкие самозатухающие термопластичные полимеры белого цвета. Способность П. к кристаллизации, форма кристаллич. образований и степень кристалличности (10—40%)

определяются строением исходного дифенола. Так, кристаллизация П. затруднена, если у центрального атома углерода дифенола содержатся несимметричные или больше по объему заместители R и R' . П. на основе бисфенола А кристаллизуется весьма медленно даже при выдерживании в оптимальных для кристаллизации условиях. П. характеризуются сильным межцепным взаимодействием, обусловленным высокой полярностью карбонатных групп.

Темп-ры плавления и стеклования П. зависят от природы исходного дифенола; большое влияние оказывает наличие заместителей в ароматич. ядрах дифенола (табл. 1). Так, при введении атомов галогена в ароматич. ядра производных *bis*-(4-оксифенил)метана в 3,3'- и 5,5'-положения темп-ры плавления и стеклования

Таблица 1. Влияние заместителей в ароматических ядрах производных *bis*-(4-оксифенил)метана на темп-ры плавления и стеклования поликарбонатов

Исходные дифенолы	Темп-ра плавления, $^\circ\text{C}$	Темп-ра стеклования, $^\circ\text{C}$
	223—225	147
	234—239	—
	250—260	171
	260—270	163
	220—230	149
	250—260	180
	240—260	157
	190—210	147
	150—170	95
	210—220	140

соответствующих П. повышаются. Если оба ароматич. ядра содержат атом галогена или алкильную группу в орто-положении к гидроксильной группе, темп-ры плавления и стеклования П. понижаются; это понижение незначительно при наличии заместителя только в одном фенильном радикале.

Темп-ры плавления и стеклования П. на основе дифенола, содержащего симметричные алкильные или арильные заместители в ядре, невысоки вследствие невысокой мол. массы таких П. Полимеры высокой мол. массы на основе указанных дифенолов получить не удается, т. к. последние с трудом реагируют с производными угольной к-ты.

Зависимость между мол. массой M и характеристик. вязкостью $[\eta]$ р-ра П. в различных растворителях выражается ур-нием Марка — Хувинка $[\eta] = K \cdot M^\alpha$; значения K и α приведены в табл. 2.

Таблица 2. Константы K и α в уравнении Марка — Хувинка для определения мол. массы фракций П. на основе бисфенола А

Растворитель	Метод определения мол. массы	Область мол. масс	K	α
Метиленхлорид	Седиментация Диффузия Светорассеяние	8 · 10 ³ —2,7 · 10 ⁶	1,11 · 10 ⁻²	0,82
То же				
»				
»				
»	Осмометрия	1,3 · 10 ⁴ —8 · 10 ⁴	1,11 · 10 ⁻²	0,82
»	То же	2,5 · 10 ⁴ —10 · 10 ⁴	1,23 · 10 ⁻²	0,83
»	То же	2,2 · 10 ⁴ —20 · 10 ⁴	0,92 · 10 ⁻³	0,87
Хлороформ	Светорассеяние	1,5 · 10 ⁴ —6 · 10 ⁴	2,77 · 10 ⁻¹	0,50
Диоксан				
Тетрагидрофуран	Седиментация	1 · 10 ⁴ —40 · 10 ⁴	5,54 · 10 ⁻²	0,67
То же				
»	Диффузия	8 · 10 ³ —27 · 10 ⁴	3,99 · 10 ⁻²	0,70
»	Светорассеяние			

Растворимость П. зависит от их структуры и межмолекулярного взаимодействия. Быстро кристаллизующиеся П. [напр., на основе гидрохинона, бис-(4-оксифенил)метана, 1,2-бис-(4-оксифенил)этана] практически нерастворимы в обычных органич. растворителях. П. на основе бисфенола А растворяется или набухает в большинстве органич. растворителей, за исключением алифатич. и циклоалифатич. углеводородов, одно- и многоатомных спиртов (кроме метанола), растительных и животных жиров, масел. Основные растворители П.— метиленхлорид, хлороформ, 1,1,2-трихлорэтан, 1,1,2,2-тетрахлорэтан. П. устойчивы к действию водных р-ров неорганич. и органич. к-т, солей и окислителей, слабых щелочей (карбонат и бикарбонат натрия). Амни, гидроокись аммония и р-ры сильных щелочей вызывают гидролитич. деструкцию (омыление) П. Стойкость П. к гидролизу повышается при введении в ароматич. ядра атомов хлора, брома или метильных групп в орто-положение к сложноэфирной группе, а также при блокировании концевых фенольных оксигрупп.

П. на основе 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана не изменяется при нагревании в расплавленном состоянии при 300 °С в течение многих часов и кратковременном нагревании при 320 °С; выше 330 °С начинается деструкция, сопровождающаяся изменением цвета до бурого. Присутствие небольшого количества воды вызывает гидролитич. деструкцию П., поэтому перед переработкой его необходимо высушить до содержания влаги не более 0,01%. Вязкость расплава П. в интервале темп-р 240—300 °С (темп-ры переработки) изменяется от 10 000 до 1000 н·сек/м² (от 100 000 до 10 000 пэ), оставаясь высокой по сравнению с вязкостью расплавов др. термопластов.

С увеличением однородности полимера по мол. массе вязкость уменьшается.

П. обладают высокими прочностными свойствами. Прочность сохраняется при наложении быстрогодей-

ствующих внешних усилий; относительное удлинение изменяется почти линейно с увеличением напряжения вплоть до высоких значений последнего (такая зависимость свойственна большинству металлов). Изделия из П. характеризуются высокой стабильностью размеров при переработке, их склонность к ползучести очень мала. Благодаря застекловыванию формованного образца, к-рое препятствует кристаллизации, и высокой темп-ре стеклования, прочностные свойства П. изменяются незначительно в очень широком интервале температур (от —150 до 200 °С). Механич. свойства изделий из литьевых марок П. на основе бисфенола А при комнатной темп-ре остаются неизменными неограниченное время вследствие незначительной склонности этого П. к кристаллизации; прочность при растяжении неориентированной аморфной пленки понижается только на 40% при повышении температуры от 20 до 140 °С.

П. обладают хорошими диэлектрич. свойствами как при комнатной, так и при повышенной темп-рах, зависящими от степени кристалличности и ориентации пленок. Кристаллизация уменьшает диэлектрич. потери в интервале темп-р от —120 до 200 °С. Ниже приведены физико-механич. и электрич. свойства литьевых промышленных марок П. на основе 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана (мол. масса 32 000—35 000):

Плотность при 20 °С, г/см ³	1,2
Показатель преломления n_D	1,56—1,65
Темп-ра плавления, °С	220—270
Прочность, Мн/м ² (кгс/см ²)	
при растяжении	56—78 (560—780)
при сжатии	77—95 (770—950)
при статич. изгибе	77—120 (770—1200)
Относительное удлинение, %	50—110
Твердость по Бринеллю, Мн/м ² (кгс/мм ²)	150—160 (15—16)
Ударная вязкость, кдж/м ² , или кгс·см/см ²	250—500
Усадка при литье, %	0,5—0,8
Теплостойкость по Вика, °С	150—165
Деформационная теплостойкость, °С	
при нагрузке 1,87 Мн/м ² (18,7 кгс/см ²)	138
при нагрузке 0,46 Мн/м ² (4,6 кгс/см ²)	143
Уд. теплоемкость, кдж/(кг·К) [ккал/(кг·°С)]	1,17 [0,28]
Морозостойкость, °С	ниже —100°
Водопоглощение, %	
за 24 ч	0,1—0,15
за 168 ч	0,2—0,35
равновесное (25 °С, 60%-ная относительная влажность)	0,2
Уд. поверхностное электрич. сопротивление, Ом (ом)	1,6 · 10 ¹³ —8 · 10 ¹³ (1,6 · 10 ¹⁵ —8 · 10 ¹⁵)
Уд. объемное электрич. сопротивление, Ом·м [ом·см]	(1,5—6,1) · 10 ¹² [1,5 · 10 ¹⁴ —6,1 · 10 ¹⁴]
Диэлектрич. проницаемость	
при 50 гц	3,17
при 1 Мгц	2,96
при 10 ¹⁰ гц	2,74
Электрич. прочность, Мв/м, или кВ/мм	15,5—21,0
Дугостойкость, сек	10—11
Тангенс угла диэлектрич. потерь	
при 50 гц	0,0009
при 1 Мгц	0,007—0,008

П. на основе бисфенола А — оптически прозрачный материал. Так, прозрачность пленки из П. толщиной 100 мкм, отлитой из р-ра, в видимой части спектра колеблется от 85 до 90%, мало изменяясь при увеличении толщины пленки до 2 мм.

П. обладают низкой гигроскопичностью; количество поглощаемой влаги зависит от степени кристалличности полимера, темп-ры и парциального давления водяного пара. Поглощение такого количества воды не вызывает изменения размеров образца, что имеет существенное значение для применения изделий из П.

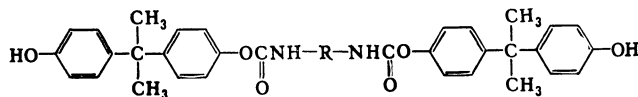
Паропроницаемость П. сильно зависит от толщины пленки и степени ее ориентации.

П. достаточно устойчивы к действию УФ-света и излучений высокой энергии. При облучении пленки, отлитой из р-ра, кварцевой лампой без фильтра в течение 72 ч при 45 °С не наблюдается изменения окраски и физич. свойств полимера. Стойкость П. к атмосферным воздействиям (влаги, света, воздуха) при различных темп-рах так велика, что во многих случаях можно обойтись без их стабилизации.

• П. устойчивы к действию микроорганизмов, гуминовых к-т, содержащихся в почве, к плесени; инертны к водным р-рам мыл, детергентов, отбеливающих веществ, фотографич. химикатов, дезинфицирующих средств, природных и синтетич. красителей, пигментов, ко всем видам пищевых продуктов. П. биологически неактивны и при экстракции не дают продуктов, к-рые бы обладали биологич. активностью. Они хорошо совмещаются с др. полимерами (полиолефинами, полиэфирами, виниловыми полимерами). Такие композиции обладают повышенной ударпрочностью, прочностью на изгиб и др.

П. можно модифицировать для придания им специфич. свойств. Так, для повышения темп-ры размягчения и понижения горючести в основную цепь макромолекул вводят фрагменты различных дикарбоновых к-т (напр., терефталевой, изофталевой, фенилфосфорной, фенилфосфиновой), для чего используют их дихлорангидриды. Для повышения относительного удлинения, термич. и термоокислительной устойчивости, улучшения релаксационных свойств при сохранении прочностных характеристик в макромолекулы П. вводят силоксановые звенья (замещением части фосгена органиодигалогенсилоксанами). П., содержащие в цепи мочевиные, амидные, нитрильные и уретановые группы, прозрачные, обладают достаточно высокими темп-рами размягчения, стойкостью к щелочному гидролизу, высокими механич. прочностью и диэлектрич. показателями.

Недостаток П. на основе уретанобисфенолов типа



является невысокая термостабильность (ароматич. эфиры карбаминной к-ты выше 150 °С разлагаются на изоцианаты и ароматич. оксисоединения). П., содержащие эпоксидные или аллильные группы в фенильных ядрах остатков бисфенолов, способны отвергаться с образованием продуктов, обладающих высокой гидролитич. устойчивостью и повышенными механич. показателями. П. трехмерной структуры можно получать также из «обычных» П. действием на них ионизирующих излучений, нагреванием на воздухе, проведением синтеза с использованием полифункциональных фенолов и др.

Переработка и применение. Из большинства ароматич. П. промышленное применение нашли гл. обр. гомополикарибонат и нек-рые смешанные П. на основе бисфенола А, т. к. последний необходимой степени чистоты получают из дешевого и доступного сырья. Применение ароматических П. на основе других двухатомных фенолов ограничено из-за высокой стоимости исходных дифенолов, хотя по некоторым свойствам такие П. превосходят полимеры, полученные на основе бисфенола А.

П. перерабатывают всеми широко распространенными методами, используемыми для переработки термопластов. Пленки из П. формируют гл. обр. из р-ров в метиленхлориде. Оптически прозрачные пленки толщиной до 250 мкм формируют из р-ров П. на основе бис-

фенола А с мол. массой 75 000—90 000, толщиной > 300 мкм — из р-ров смешанных П. Пленки и пластины большей толщины лучше формировать из расплава методом экструзии через плоско-щелевую головку (см. *Органическое стекло*).

Очень тонкие пленки (толщиной < 6 мкм) не снимают с подложки до момента использования (напр., для намотки в конденсаторах). Тонкие пленки можно получить формированием П. из расплава в последующем раздувом (см. *Пленки полимерные*). Растворимые ароматич. П. применяют для получения лекарственных препаратов пролонгированного действия (активные ингредиенты покрывают тонкой пленкой П.), а также в качестве связующего при изготовлении светопропускающих композиций для электрофотографии. Пленки служат для изоляции магнитных сердечников сложной конфигурации. Пленки из П. можно подвергать металлизации в вакууме.

Литьем под давлением перерабатывают П. со средней мол. массой 32 000—35 000 и содержанием влаги не более 0,01% во избежание деструкции в процессе переработки (240—330 °С). Для предотвращения деструкции ароматич. П. при повышенных темп-рах используют стабилизаторы [силькаты свинца или цинка, оловоорганич. соединения, диарилстаннатоиды, полные эфиры фосфористой к-ты и ароматич. оксисоединений, напр. три-(2-мет-бутил-5-метилфенил)фосфит]. Для снижения содержания влаги П. сушат перед переработкой в течение нескольких ч при 120 °С в вакуум-сушилке. Необходимо также тщательно удалять растворитель (метиленхлорид), т. к. при темп-рах переработки он разлагается с образованием хлористого водорода, вызывающего коррозию аппаратуры. Гранулированный П. на основе бисфенола А можно перерабатывать на любых промышленных литьевых машинах, темп-ра нагревательного цилиндра может быть доведена до 350 °С. Крупногабаритные изделия получают на литьевых машинах с червячной пластикацией [давление 70—220 Мн/м² (700—2200 кгс/см²)].

Изделия из П. на основе бисфенола А, полученные литьем под давлением, применяют главным образом в электротехнике для изготовления ограничителей, защитных экранов для киоскопов телевизоров, плит для печатных схем, каркасов для катушек, штенсельных вилок, клеммовых панелей, телефонных аппаратов, электротехнической арматуры и др. П. применяют также для производства прецизионных деталей инструментов и контролирующих приборов, нишущих машинок, вычислительных машин и вентиляторов, деталей машин, перерабатывающих молоко, кухонной утвари, деталей холодильников, calorиферов, посуды и др.

В медицинской пром-сти П. используют для изготовления чашек Петри, фильтров для крови, корпусов бормашин, зубных протезов, к-рые обладают хорошей стабильностью размеров, хорошей механич. свойствами, легко ремонтируются. П. используют для изготовления чертежного оборудования, логарифмич. линеек, защитных шлемов, шахтерских касок. В автомобильной промышленности из П. изготавливают прозрачные крышки и колпаки сигнальных ламп, линзы для сигнальных фонарей, распределители, защитные решетки.

Методом экструзии при 240—300 °С из П. производят стержни, листы, профилированные изделия, трубы и шланги. Вследствие высокой механич. прочности и незначительной текучести из П. можно изготавливать трубы с меньшей толщиной стенок, чем из др. полимерных материалов.

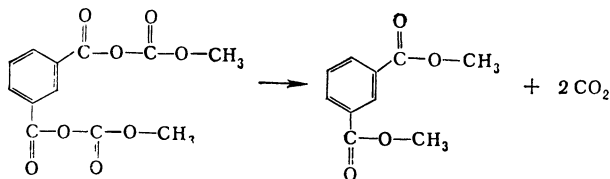
Методом экструзии с раздувом можно изготавливать пустотелые изделия (напр., бутылки), используемые для хранения фармацевтич. и косметич. препаратов, пищевых продуктов.

П. можно перерабатывать также прессованием, т. к. благодаря высокой темп-ре стеклования изделия из форм можно вынимать уже при 120—130 °С. Прессованием получают прозрачные панели с гладкой поверхностью. П. можно точить, сверлить, фрезеровать, пилить, резать ножницами, штамповать, шлифовать, полировать и вырезать по шаблону; соединять детали из П. друг с другом или с деталями из др. материалов гвоздями и заклепками.

Благодаря малой хладотекучести, а также хорошей пластичности, малой упругости расилава, жесткости, высокому модулю упругости и высокой теплостойкости П. можно перерабатывать методами холодного формования, характерными для металлообрабатывающей промышленности (штамповка, прокат, клепка, вытяжка). Грампластики, изготовленные штампованием дисков из П., хорошо воспроизводят звук, стабильны при перепадах темп-р, практически не бьются.

Изделия из П. можно сваривать горячим воздухом с использованием сварочного прутка из того же материала или склеивать при помощи растворителей или агентов, вызывающих набухание П. (дихлорэтан, бензол, стирол, специальные клеи). На поверхность изделий из П. хорошо наносятся лаки, полиграфич. краски.

Для получения пен из П. обычные порообразователи применять нельзя, т. к. они могут вызвать разрушение полимера в процессе вспенивания. Порообразователями для П. служат мономерные или полимерные соединения, содержащие группы смешанных ангидридов карбоновых к-т и угольной к-ты, напр. смешанный ангидрид изофталевой к-ты и метилового эфира угольной к-ты, выделяющие при повышенных темп-рах двуокись углерода:



При нагревании смеси такого порообразователя и ароматич. П. выше его темп-ры размягчения происходит вспенивание массы в результате выделения двуокиси углерода; образующиеся при этом сложные эфиры (или полиэферы) совмещаются с П. По др. способу получения пен расплавленный П. смешивают под давлением с инертным растворителем с соответствующей темп-рой кипения или инертным газом и дают смеси остыть, поддерживая в системе определенное давление. Если затем смесь нагреть в открытых формах выше темп-ры размягчения П., произойдет вспенивание массы в результате испарения растворителя или расширения растворенного газа. Так, при смешивании П. с 15—25% (концентрация по массе) циклогексана при 230—240 °С и давлении 2 Мн/м² (20 кгс/см²) и последующем охлаждении массы под давлением получают бесцветные, прозрачные куски материала, к-рые при нагревании до 150 °С превращаются в мелкопористую пену с плотностью 0,05—0,25 г/см³. Пены из П. характеризуются высокой термостабильностью, хорошими механич. свойствами, низкой теплопроводностью, устойчивостью к старению.

Многие П. и смешанные П. растворяются в растворителях, применяемых в лакокрасочной промышленности, поэтому их можно использовать в качестве связующих при изготовлении лаков, обеспечивающих свето- и погодостойкие покрытия с глянцевой поверхностью, высокой эластичностью, отличной влагостойкостью, малым водопоглощением и хорошими электрич. свойствами, сохраняющимися при высоких темп-рах. Лаки на основе П. обладают адгезией к металлич. поверхно-

стям. Порошкообразные П. используют для покрытия металлич. деталей *напылением*.

Ароматич. П. хорошо совмещаются со многими пластификаторами, но несовместимы с нек-рыми др. полимерными связующими, что ограничивает их применение. Продукты полимераналогичных превращений П. находят применение как ионообменные полимеры.

П. на основе бисфенола А производят в различных странах под след. названиями: дифлон (СССР); макролон (ФРГ); лексан, мерлон (США); пеллайт, юпилон, тоуфлон (Япония); бистан (ПНР).

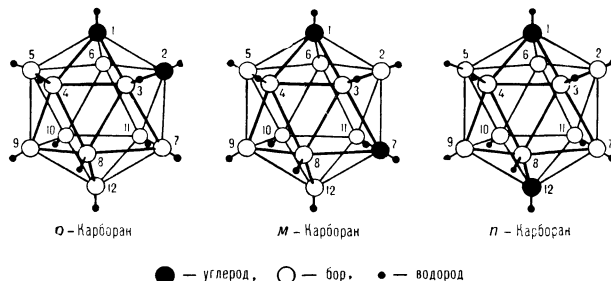
Общее производство П. в США, ФРГ и Японии в 1975 должно составить 100 000 т.

Лит.: Шнелл Г., Химия и физика поликарбонатов, пер. с англ., М., 1967; Encyclopedia of polymer science and technology, v. 10, N. Y. — [a. o.], 1969; Смирнова О. В., Ерофеева С. Б., Поликарбонаты, М., [в печати]; Johnson K., Polycarbonates recent developments, Chem. Progress Rev., № 47, 1970; Poliwęglany, Warszawa, 1971.

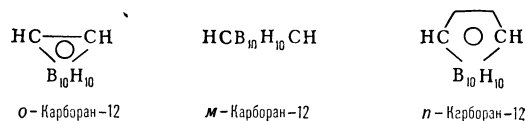
О. В. Смирнова.

ПОЛИКАРБОРАНЫ, карборансодержащие полимеры (polycarboranes, Polykarborane, polycarboranes) — полимеры, содержащие в основной или боковой цепи макромолекулы карборановые группировки. Известны карборансодержащие полисилоксаны, полиэферы, полиамиды, полиуглеводороды, полигидразиды, полиоксадиазолы, полиимиды, полибензимидазолы, полиоксифены, полиуретаны, полиформали и др. Наиболее полно описаны первые три класса.

о-, м- и п-Карбораны-12 — кристаллич. вещества белого цвета, плавящиеся соответственно при темп-рах ок. 320 °С, 262—263 °С и 259—261 °С. Рентгеноструктурными исследованиями показано, что молекулы карборанов-12 имеют структуру икосаэдра, в к-ром все связи близки по длине (напр., для о-карборана 0,168±0,002 н.м) и форма существенно не искажена:



Обычно карбораны-12 изображают графически след. образом:

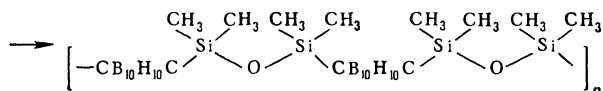
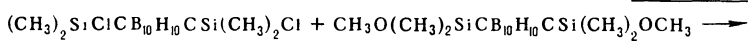


о-Карборан получают взаимодействием декаборана В₁₀Н₁₄ и ацетилена в присутствии оснований Льюиса. Нагреванием о-карборана при 450—600 °С получают м-карборан, из к-рого при 630—700 °С образуется п-карборан (в виде равновесной смеси с м-карбораном).

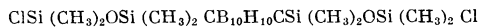
Для синтеза П. применяют в основном производные карборанов (таблица). При введении карборановых группировок в макромолекулы различных классов полимеров у последних, как правило, повышается растворимость и возрастает термостойкость.

Карборансодержащие полисилоксаны. Из этого класса полимеров наиболее полно исследованы поли-м-карбораниленсилоксаны, гл. обр. полналкисилоксаны с м-карборановыми группами в основной цепи. Получают их в основном каталитич. поликонденсацией бис-(метоксидиметилсил)л-м-карборана с бис-(хлор-

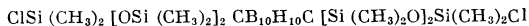
диметилсиллил)-*m*-карбораном, алкилхлорсиланами или алкилхлорсиланами в присутствии FeCl₃



или гидролитич. поликонденсацией карборансодержащих силоксанов, таких, как



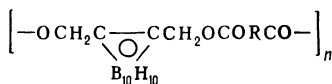
и



Поли-*m*-карборансилосиланы содержат от одной до пяти силоксановых групп между двумя *m*-карборанильными группировками. Первый член ряда карборансодержащих полидиметилсилоксанов $[-Si(CH_3)_2CB_{10}H_{10}CSi(CH_3)_2O-]_n$ — кристаллич. полимер белого цвета, хорошо растворимый в органич. растворителях; мол. масса 16 500; т. пл. 238 °С. Остальные члены ряда представляют собой растворимые в органич. растворителях вязкие жидкости или эластомеры с темп-рами стеклования ~ -70 °С; мол. масса 10 000—20 000. Эти полимеры характеризуются устойчивостью на воздухе при 300 °С. При частичном замещении метильных групп в карборансодержащих полидиметилсилоксанах на фенильные термостойкость полимеров возрастает на ~ 50 °С.

Карборансодержащие полиэфиры получают поликонденсацией в расплаве, высокотемпературной или акцепторно-каталитич. поликонденсацией в р-ре.

o-Карборансодержащие полиэфиры общей ф-лы:



синтезируют из *bis*-(оксиметил)-*o*-карборана и алифатич. или ароматич. дикарбоновых к-т или их производных. Полиэфиры, у к-рых R — алкилен, представляют собой вязкие жидкости или хрупкие твердые в-ва светло-желтого или коричневого цвета; мол. масса до 5000; т. размягч. до 100 °С. Они аморфны, растворимы в ароматич. углеводородах, хлоруглеводородах, ацетоне и нерастворимы в алифатич. углеводородах, спиртах, воде. При замене CH₂-групп в макромолекулах этих полиэфигов на CF₂-группы или *o*-карборановой группы на *m*-карборановую темп-ры размягчения полимеров снижаются на 10—30 °С. *o*-Карборансодержащие полиэфиры, у к-рых R — арилен, представляют собой твердые вещества белого цвета; т. размягч. 90—220 °С. Они обладают очень упорядоченной структурой и поэтому не растворяются даже в серной к-те. И в этом случае при замене *o*-карборановой группы на *m*-карборановую температура размягчения полимеров повышается.

m-Карборансодержащие полиэфиры общей формулы $[-COCCB_{10}H_{10}CCOO-R-O-]_n$, где R — арилен, синтезируют из дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой к-ты и бисфенолов. Это — белые порошкообразные или волокнистые вещества; мол. масса 3000—20 000; т. размягч. 225—300 °С. Они хорошо растворимы в тетрагидрофуране, хлорированных углеводородах, трикрезоле и растворителях амидного типа; при нагревании на воздухе начинают разлагаться ок. 300 °С, при 800 °С образуется прочный коксовый остаток (~ 80% от первоначальной массы); при кипячении в воде медленно гидролизуются. При замене *m*-карборановой группы на *n*-карборановую темп-ры размягчения полиэфигов возрастают на 40—100 °С, масса

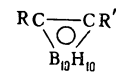
коковского остатка, образующегося при 800 °С, уменьшается на 10—20% и появляется устойчивость к действию кипящей воды.

Полиэфиры общей формулы $[-COC_6H_4R'C_6H_4COOR-]_n$, где R' — *o*-карборанильн, *m*-карборанильн, R — арилен, получают из дихлорангидридов 1,2- или 1,7-*bis*-(4-карбокисфенил)карборана и бисфенолов. Это волок-

Мономеры, применяемые для синтеза карборансодержащих полимеров

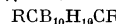
Название мономера	R'	R	Темп-ра плавления, °С (1 мм рт. ст. = 133, 322 н/мм ²)
-------------------	----	---	--

Производные *o*-карборана



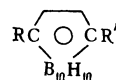
Винил- <i>o</i> -карборан	CH ₂ =CH	H	78—79
Изопропенил- <i>o</i> -карборан . . .	CH ₂ =C(CH ₃)	H	46, 7—47, 7
Аллил- <i>o</i> -карборан	CH ₂ =CHCH ₂	H	63—65
Метил- <i>o</i> -карборан-илметил-акрилат . . .	CH ₂ =CHCOOCH ₂	CH ₃	135*(0,5 мм рт. ст.)
<i>bis</i> -(Оксиметил)- <i>o</i> -карборан . . .	CH ₂ OH	CH ₂ OH	303—304
<i>bis</i> -(4-Оксифенил)- <i>o</i> -карборан	C ₆ H ₄ OH	C ₆ H ₄ OH	190—191
<i>bis</i> -(4-Карбокисфенил)- <i>o</i> -карборан	C ₆ H ₄ COOH	C ₆ H ₄ COOH	370—371
Дихлорангидрид <i>bis</i> -(4-карбокисфенил)- <i>o</i> -карборана	C ₆ H ₄ COCl	C ₆ H ₄ COCl	178—179

Производные *m*-карборана



1,7-Метилвинил- <i>m</i> -карборан . .	CH ₂ =CH	CH ₃	75—76
1,7-Метилаллил- <i>m</i> -карборан . .	CH ₂ =CHCH ₂	CH ₃	142—143* (13 мм рт. ст.)
Изопропенил- <i>m</i> -карборан . . .	CH ₂ =C(CH ₃)	H	46—47
<i>bis</i> -(Оксиметил)- <i>m</i> -карборан . . .	CH ₂ OH	CH ₂ OH	194—196
<i>m</i> -Карборандикарбоновая к-та	COOH	COOH	202—204
Дихлорангидрид <i>m</i> -карборандикарбоновой к-ты	COCl	COCl	86* (0,5 мм рт. ст.)
<i>bis</i> -(4-Карбокисфенил)- <i>m</i> -карборан	C ₆ H ₄ COOH	C ₆ H ₄ COOH	301—302
Дихлорангидрид <i>bis</i> -(4-карбокисфенил)- <i>m</i> -карборана . . .	C ₆ H ₄ COCl	C ₆ H ₄ COCl	160—161
Дигидрид <i>bis</i> -(4-карбокисфенил)- <i>m</i> -карборана	C ₆ H ₄ CONHNH ₂	C ₆ H ₄ CONHNH ₂	243—245

Производные *n*-карборана



<i>n</i> -Карборандикарбоновая к-та	COOH	COOH	173—174
Дихлорангидрид <i>n</i> -карборандикарбоновой к-ты	COCl	COCl	102, 5—104, 5

* Темп-ра кипения в °С.

нистые или порошкообразные вещества белого цвета; мол. масса 20 000—120 000; т. размягч. 200—360 °С. Они хорошо растворимы в большинстве органич. раст-

ворителей и способны образовывать из р-ров бесцветные прозрачные пленки с прочностью при растяжении 50—110 Mn/m^2 (500—1100 $кгс/см^2$) и относительным удлинением 4—23%. При нагревании на воздухе также полиэферы начинают разлагаться выше 400 °С, при 900 °С образуется коксовый остаток (50—90% от первоначальной массы). Эти полимеры можно перерабатывать в изделия прессованием.

Карборансодержащие полиамиды получают необратимой низкотемпературной поликонденсацией в р-ре (в тетрагидрофуране или апротонных диполярных растворителях).

Полиамиды общей ф-лы $[-COCCB_{10}H_{10}CONHRNH-]_n$, где R — арилен, получают из дихлорангидрида м-карборандикарбоновой к-ты и ароматич. диаминов. Это волокнистые аморфные вещества белого цвета; мол. масса 7000—50 000. Они хорошо растворимы в тетрагидрофуране и растворителях амидного типа, образуют прозрачные пленки, характеризующиеся прочностью при растяжении 50—90 Mn/m^2 (500—900 $кгс/см^2$) и хорошей адгезией к стеклу и металлам, устойчивостью к гидролизу при 100 °С. Эти полиамиды не размягчаются, не изменяются при нагревании на воздухе до 200—250 °С, почти не теряют в массе при нагревании в инертной атмосфере до 1000 °С, т. к. образуется прочное термостойкое вещество. При замене м-карборановой группы на n-карборановую растворимость этих полимеров ухудшается и повышается устойчивость к термоокислительной деструкции. n-Карборансодержащие полиамиды не изменяются при нагревании на воздухе до 350—400 °С.

Полиамиды общей формулы $[-COC_6H_4R'C_6H_4CONHRNH-]_n$, где R' — o-карборанилен или м-карборанилен, R — арилен, синтезируют из дихлорангидридов 1,2- или 1,7-бис-(4-карбокисфенил)карборана и ароматич. диаминов. Они представляют собой волокнистые в-ва белого цвета; мол. масса 70 000—80 000; т. размягч. 280—390 °С; хорошо растворимы в ряде органич. растворителей и образуют из них прочные пленки (прочность при растяжении до 120 Mn/m^2 , или до 1200 $кгс/см^2$, относительное удлинение до 30%). Такие полиамиды можно перерабатывать прессованием.

Карборансодержащие полиамиды с большим выходом образуют коксовый остаток при нагревании до 800—900 °С; основным компонентом газообразных продуктов деструкции является водород.

Применение поликарборанов. Из П. практич. применение пока нашли только поли-м-карбораниленсиклоксаны, выпускаемые в США под названием дексил. Метилзамещенные поли-м-карбораниленсиклоксаны используют в качестве подвижной фазы при хроматографич. разделении таких высококипящих соединений, как углеводороды, силиконовые масла, полифениленовые эфиры, триглицериды.

Имеются сведения, что карборансодержащие полимеры можно применять для изготовления ракетного топлива, в качестве абляционной стойких материалов и связующих для армированных пластиков.

Лит.: Grimes S., Carboranes, N. Y.—L., 1970; Прогресс полимерной химии 1968, М., 1969, с. 321; Schlegel G. H., Inorg. Macromol. Chem. Revs, 1, 45 (1970); Hering T., в кн.: Progress in boron chemistry, v. 2, Oxf., 1970, p. 119; Williams R. E., Pure Appl. Chem., 29, № 4, p. 569 (1972). Н. И. Бекасова, П. М. Валецкий.

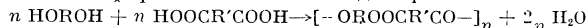
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ (polycondensation, Polycondensation, polycondensation).

Содержание:

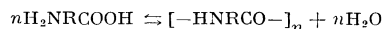
Классификация и терминология	856
Мономеры	857
Основные стадии и сопутствующие процессы	859
Кинетика	861
Зависимость молекулярной массы от некоторых факторов	863
Заключение	865

Классификация и терминология

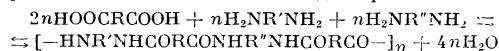
П. обычно определяют как процесс образования полимеров из би- или полифункциональных соединений, сопровождающийся выделением побочного низкомолекулярного вещества (воды, спирта, галогеноводорода и др.). Типичный пример П.— синтез сложного полиэфера из гликоля и дикарбоновой к-ты:



Процесс наз. гомополиконденсацией, если в нем участвует минимально возможное для данного случая число типов мономеров. Чаще всего это число равно 2, как в приведенном выше примере, однако может быть и единицей, напр. при синтезе полиамида из α -аминокислоты:



Если в П., помимо мономеров, необходимых для данной реакции, участвует по крайней мере еще один мономер, процесс наз. сополиконденсацией (см. также *Сополиконденсация*). По такой реакции образуются, например, т. наз. смешанные полиамиды из двух или более диаминов и дикарбоновой к-ты:



П., в к-рой участвуют только бифункциональные молекулы, приводит к образованию линейных макромолекул. Такой процесс наз. линейной поликонденсацией. Если же в П. участвуют молекулы с тремя или большим числом функциональных групп, образуются трехмерные структуры; соответствующий процесс наз. трехмерной поликонденсацией. Двухступенчатая реакция, в к-рой образованной на первой стадии продукт линейной П. подвергается внутримолекулярной циклизации, наз. полициклоконденсацией. Подобный процесс осуществляется, напр., при синтезе полиимидов (см. также *Полициклоконденсация*).

В соответствии с термодинамич. характеристиками реакции различают обратимую (равновесную) и необратимую (неравновесную) поликонденсацию (об этой терминологии см. стр. 859).

П. осуществляют как в гомогенных жидких системах (см. *Поликонденсация в растворе*, *Поликонденсация в расплаве*), так и в гетерогенных (см. *Межфазная поликонденсация*). Известен также способ проведения П. в твердой фазе (см. *Твердофазная поликонденсация*).

В самом общем виде схему П. можно записать след. образом:



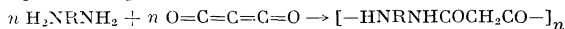
где M_i , M_j и M_{i+j} — соответственно i -, j - и $(i+j)$ -меры, причем i и j могут быть любым числом, в том числе и единицей. Из этой схемы следует, что при П. реагирующие группы разных молекул мономеров вначале взаимодействуют друг с другом и получают димеры; последние при взаимодействии с мономером или димером образуют соответственно тримеры или тетрамеры и т. д. Так, по мере протекания процесса, образуются все более длинные цепи. В отличие от этого, при полимеризации к активному концу i -мера присоединяются только молекулы мономера, т. е. процесс протекает по схеме:



Многие из реакций, идущих по схеме (1), сопровождаются выделением низкомолекулярных продуктов, на чем и основано приведенное выше традиционное определение П.

Вместе с тем в последние годы все большее значение приобретают процессы, к-рые не сопровождаются выделением низкомолекулярных соединений, но идут

по схеме (1). Таким образом осуществляется, напр., синтез полиуретанов из гликолей и диизоцианатов или образование полиамидов из диаминов и недоокиси углерода по реакции

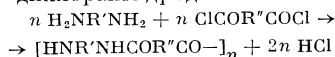


С др. стороны, открыт и изучен ряд реакций, идущих по схеме (2), но с выделением низкомолекулярных веществ (см., напр., *N*-Карбоксиангидридов α -аминокислот полимеризация, Дيازосоединений полимеризация). Все это обуславливает целесообразность дать новое определение П. (как и полимеризации), основанное не на внешних проявлениях процесса, а на специфике роста цепи. Такое определение можно сформулировать следующим образом: поликонденсация — процесс синтеза полимеров из би- или полифункциональных соединений, в котором рост макромолекул происходит путем химич. взаимодействия молекул мономеров друг с другом и с *n*-мерами, падающими в ходе реакции, а также молекул *n*-меров между собой.

Мономеры

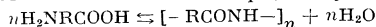
Мономерам при П. могут быть любые соединения, содержащие в молекулах не менее двух функциональных групп. Как уже отмечалось, П. бифункциональных соединений приводит к образованию линейных полимеров, П. полифункциональных — разветвленных и сетчатых полимеров. При всем их многообразии бифункциональные мономеры можно разделить на 3 основные класса.

1. Мономеры, содержащие одинаковые функциональные группы, не способные в условиях данной реакции взаимодействовать между собой. К ним относятся, напр., диамины, дикарбоновые к-ты и их производные и др. Полимер в этом случае образуется путем взаимодействия друг с другом молекул различных мономеров этого типа, содержащих соответственно различные и способные взаимодействовать друг с другом функциональные группы. Примером может служить П. диаминов с дихлорангидридами:

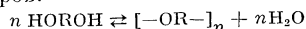


Подобные процессы часто наз. гетерофункциональной П., или гетерополиконденсацией.

2. Мономеры, содержащие различные функциональные группы, способные взаимодействовать друг с другом. К мономерам этого типа относятся оксикислоты, аминокислоты и др. Образование полимера происходит путем взаимодействия различных функциональных групп одного и того же мономера, напр.:



3. Мономеры, содержащие одинаковые и способные в условиях реакции взаимодействовать друг с другом функциональные группы, напр. гликоли. Примером П. таких мономеров может служить образование простых полиэфиров:


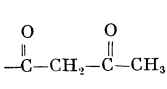
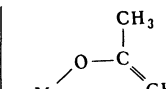


Изменением условий П. можно изменить характер функциональности мономеров. Так, м. б. подобраны условия, когда гликоли будут реагировать лишь как мономеры класса 1. Так. обр., при отнесении мономеров к какому-либо классу следует учитывать конкретные условия П.

Химич. природа реагирующих групп поликонденсационных мономеров м. б. весьма разнообразной. К числу наиболее распространенных относятся мономеры со стабильными валентнонасыщенными функцио-

нальными группами, такими как амино-, окси-, карбокси-, карбонильная группа и др. (табл. 1).

Таблица 1. Функциональные группы поликонденсационных мономеров, участвующие в синтезе полимеров различных классов

Функциональные группы		Примеры мономерных пар
Простые полиэферы		
-OH	-OH	Гликоль + гликоль
-OH	-Cl	Гликоль + дихлоралкан
Сложные полиэферы		
-OH	-COOH	Гликоль + дикарбоновая к-та
-OH	-COOR	Гликоль + диэфир дикарбоновой к-ты
-OR	-COOH	Эфир гликоля + дикарбоновая к-та
-OH	-COCl	Гликоль + дихлорангидрид дикарбоновой к-ты
-OMe	-COCl	Алкоголят + дихлорангидрид дикарбоновой к-ты
-Cl	OCOMe	Дихлоралкан + соль дикарбоновой к-ты
-OH	-C=C=O	Гликоль + недоокись углерода
Полиамиды		
-NH ₂	-COOH	Диамин + дикарбоновая к-та
-NH ₂	-COCl	Диамин + дихлорангидрид дикарбоновой к-ты
-NH ₂	-COOR	Диамин + диэфир дикарбоновой к-ты
-NH ₂	-C=C=O	Диамин + недоокись углерода
-C≡N	-OH	Динитрилы + диолы (третичные)
-NH ₂	-OSOCl	Диамин + бис-хлорформат
-OH	-N=C=O	Гликоль + диизоцианат
-NH ₂	-CH-CH ₂	Диамин + бициклич. карбонат
		
Полиацетали		
-OH	-CH=O	Гликоль + диальдегид
Полишиффовые основания		
-NH ₂	-CH=O	Диамин + диальдегид
Полиангидриды		
-OOCCH ₃	-OOCCH ₃	Смешанные диангидриды дикарбоновой и уксусной к-т
Координационные полимеры		
		Тетракетон + ацетилацетонат металла
Полиуглеводороды		
-Cl	-Cl	<i>n</i> -Дихлорбензол
-CH ₃	-CH ₃	<i>n</i> -Ксилол и подобные соединения
-H	-CH ₂ OH	Фенол + метилольные производные фенола
Полибензимидазолы		
{-NH ₂	-COOR	Тетраамины + диэфиры дикарбоновых к-т
-NH ₂		
Полиимиды		
-NH ₂	{-COOH	Диамин + производные тетракарбоновых к-т (напр., диангидриды)
	{-OSOCH ₃	
Полибензоксазолы		
{-NH ₂	-COCl	бис- <i>o</i> -Аминофенолы + дихлорангидриды дикарбоновых к-т
-OH		
Полипиразолы		
-NHNH ₂	-COCH ₂ COR	Дигидразид + тетракетон
Полисилоксаны		
-SiOH	-SiOH	Гидроксисилан
-SiOR	-SiOOCCH ₃	R-Оксисиланы + ацетилсилилаты

Из др. типов реагирующих групп поликонденсационных мономеров следует отметить группы радикальной природы. Они очень реакционноспособны, что определяет особенности П. с их участием, напр. *полирекомбинации*, нек-рых случаев *дегидрополиконденсации*, поликонденсации по Вюрцу — Фиттигу.

Основные стадии и сопутствующие процессы

Рост макромолекул при П. может осуществляться путем самых разнообразных химич. реакций. Необходимо лишь, чтобы в результате взаимодействия функциональных групп образовывалась химич. связь между несущими их фрагментами.

Константы поликонденсационного равновесия K для П., протекающей без выделения и с выделением побочных продуктов, записывается соответственно след. образом:

$$K = \frac{[X]}{[A][B]} \text{ (л./моль)}$$

$$K = \frac{[X][Z]}{[A][B]} \text{ (безразмерная)}$$

где $[A]$ и $[B]$ — равновесные концентрации функциональных групп, не вступивших в реакцию, $[X]$ — равновесная концентрация образовавшихся в результате П. связей, $[Z]$ — концентрация побочного продукта в реакционной системе.

Если в условиях процесса степень завершенности П. и средняя длина макромолекул лимитируются равновесными концентрациями реагентов и продуктов реакции, то П. называют *равновесной*. Обычно это характерно для процессов с $K \approx 10-10^2$. Если $K \geq 10^3$, то степень завершенности П. и средняя мол. масса полимера лимитируются обычно не термодинамическими, а кинетич. факторами. Такую П. наз. *неравновесной*. Поскольку в данном случае смысл, вкладываемый в указанные термины, отличается от принятого в классич. химич. термодинамике, а величина K характеризует обратимость процесса, равновесную П. удобнее называть *обратимой*, а неравновесную — *необратимой*.

Значения констант равновесия для нек-рых практически важных случаев П. приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значение констант равновесия для некоторых случаев поликонденсации

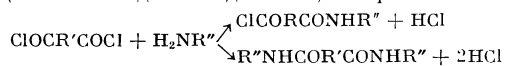
Тип поликонденсации	Мономеры	Константа равновесия K
Необратимые реакции		
Полиэтерификация	Фенол + бензоилхлорид (модельная реакция)	4260
Полиамидирование	Тетраамины + диангидриды ароматич. тетракарбонных к-т	$10^{15}-10^{25}$
То же	Диамины + дихлорангидриды ароматич. дикарбонных к-т	$>10^{15}$
Обратимые реакции		
Полиэтерификация	Пентаметиленгликоль + адипиновая к-та	6,0
Полиамидирование	о-Аминоундекановая к-та	8,9
Поликоординация	Ацетилацетонат бериллия и 4,4'-бис-(ацетоацетилфенил)оксид	4,0

Особенность роста полимерной цепи обратимой П. — наличие процессов, обратных росту, т. е. реакций полимера с низкомолекулярным выделяющимся продуктом. При необратимой П. этого не происходит, а наблюдающееся часто на практике уменьшение мол. массы полимера в присутствии низкомолекулярного

продукта происходит при этом по пному пути, напр. в результате реакции с мономерами.

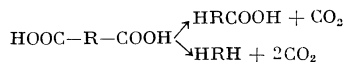
Сопутствующие П. процессы, в результате к-рых реагирующие группы мономеров, олигомеров и полимерных цепей расходуются не по основному пути и утрачивают способность участвовать в реакции роста, можно разделить на химические и физические. К первым из них относятся:

а. Взаимодействие функциональной группы би- или полифункционального мономера или олигомера с монофункциональным соединением, аналогичным второму мономеру, присутствующим в качестве примеси или специально введенной добавки, напр.:



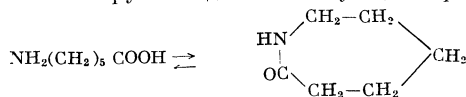
(Здесь и далее R — любой радикал, в том числе фрагмент полимерной цепи).

б. Химич. превращение функциональных групп вследствие протекания побочных реакций, иногда с участием активных посторонних примесей, напр. декарбоксилирование концевых карбоксильных групп при повышенных темп-рах или гидролиз хлорангидридных групп:

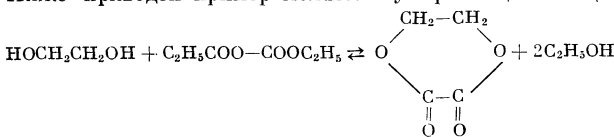


Физич. иммобилизация реагирующих групп мономеров и олигомеров чаще всего происходит при выпадении (самопроизвольном выделении) полимера из реакционной среды в ходе синтеза, особенно если это сопровождается кристаллизацией полимера, а также при резком повышении вязкости системы и образовании полимера сетчатой структуры.

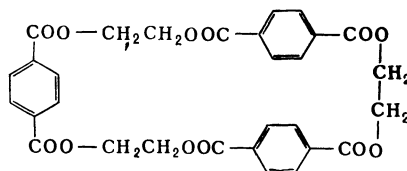
В реальных условиях П. часто осложняется одновременно протекающими побочными реакциями циклизации, в к-рые могут вступать как исходные мономеры, так и конечный продукт (полимер). Из такого рода процессов следует отметить внутримолекулярную циклизацию, когда друг с другом взаимодействуют реакционноспособные группы одной молекулы, напр.:



Ниже приведен пример межмолекулярной циклизации:



Особой склонностью к внутримолекулярной циклизации отличаются соединения или пары мономеров, дающие 5-7-членные продукты циклизации. Однако при П. могут образоваться и циклы из 20-40 атомов. Так, в продуктах синтеза полиэтилентерефталата выделено соединение след. строения:

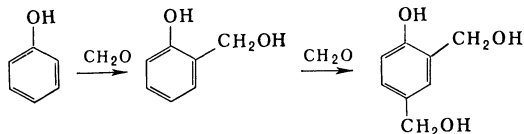


Внутримолекулярную циклизацию можно в значительной степени предотвратить увеличением концентрации мономеров и уменьшением темп-ры процесса (см. также *Поликонденсация в растворе*).

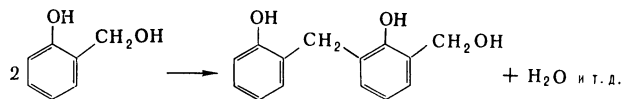
Другими распространенными побочными реакциями при П., особенно проводимой при высоких темп-рах, являются деструктивные процессы (напр., обменные реакции), приводящие к разрыву макромолекул образовавшегося полимера.

Конкуренция (по скоростям) стадий роста и побочных реакций определяет выход, мол. массу и молекулярно-массовое распределение поликонденсационного полимера.

Во многих случаях П. стадии роста цепи предшествует образование в молекулах мономера реакционно-способных групп. Так, при взаимодействии с формальдегидом вначале образуются метиллолпроизводные фенола:



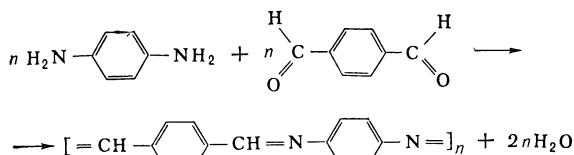
к-рые, собственно, и участвуют в П.:



Стадия образования функциональных групп оказывает существенное влияние на кинетику и закономерности П. только в том случае, если ее скорость меньше, чем скорость роста цепи. Это наблюдается тогда, когда в стадии роста участвуют очень активные функциональные группы, напр. радикальной природы.

Кинетика

Для П. характерно исчезновение мономера уже на сравнительно ранних стадиях процесса, когда мол. масса полимера очень мала. Дальнейший рост цепи происходит при практически полном отсутствии мономера в системе (при полимеризации на всех стадиях наряду с высокомолекулярным полимером присутствует мономер). При количественном анализе кинетики П. обычно используют принцип, согласно к-рому активность реагирующих групп не зависит от длины присоединенной к ним части макромолекулы (принцип Флори). Это позволяет значительно сократить количество одновременно решаемых кинетич. ур-ний (иногда до одного). Известен, однако, ряд случаев, когда принцип Флори не соблюдается, напр. для П., приводящей к получению полимеров с сопряженными связями:



При рассмотрении кинетики П. обычно пользуются понятием «глубина превращения» (x), т. е. доля прореагировавших к данному моменту времени функциональных групп. Отметим, что при полимеризации под глубиной превращения понимают долю прореагировавшего мономера. При П. доля прореагировавшего мономера x' меньше x .

Рассмотрим кинетич. ур-ния для П. мономеров, взятых в эквимольных количествах. Ур-ние для изменения концентрации функциональных групп запишется:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] = k[A]^2$$

где k — константа скорости реакции.

После интегрирования и введения начальной концентрации функциональных групп $[A_0]$ и глубины превращения x получим:

$$kt[A_0] = \frac{x}{1-x}$$

Это ур-ние справедливо для необратимых процессов и для начальных стадий обратимых процессов, когда можно пренебречь обратной реакцией. Для ряда простейших случаев это ур-ние м. б. преобразовано:

$$\bar{n} \approx k[A_0]t$$

где \bar{n} — среднечисленная степень полимеризации (поликонденсации), т. е. среднее число звеньев в макромолекуле. Подход к выводу кинетич. ур-ний др. случаев П. аналогичен изложенному.

Принцип Флори позволяет также изучать нек-рые особенности П. (напр., подбирать эффективные катализаторы и растворители для проведения процессов, грубо оценивать реакционную способность разных классов мономеров) на реакциях модельных молекулярных соединений. Это значительно упрощает исследование кинетики П. В тех случаях, когда принцип Флори не выполняется, П. описывается более сложными кинетич. ур-ниями, для решения к-рых целесообразно использовать электронные вычислительные машины.

Кинетические и др. характеристики обратимой и необратимой П. сильно различаются. Обратимые процессы характеризуются малыми скоростями [константа скорости k равна 10^{-3} — 10^{-5} л/(моль·сек)], сравнительно большими значениями энергии активации [83,8—167,6 кДж/моль (20—40 ккал/моль)]; они могут быть как экзо-, так и эндотермическими.

Для большинства случаев необратимой П. характерны высокие скорости [k до 10^5 л/(моль·сек)], низкие значения энергии активации [3,38—41,9 кДж/моль (2—10 ккал/моль)]; эти процессы, как правило, сильно экзотермичны.

Для обратимой П. предельная в данных условиях мол. масса определяется термодинамич. факторами, а именно значением константы поликонденсационного равновесия. Так, для гомополиконденсации характерно след. соотношение:

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{K}{[Z]}}$$

Из этого соотношения следует, что для получения высокомолекулярных продуктов процесс следует проводить в условиях, когда в системе не накапливается низкомолекулярный продукт, т. е. в вакууме, при высоких температурах, в тонком слое реагирующих веществ.

Для необратимой П. степень полимеризации практически никогда не достигает значения, определяемого константой поликонденсационного равновесия. Для таких процессов мол. масса образующегося полимера определяется конкуренцией реакций роста с параллельно протекающими процессами, приводящими к дезактивации реагирующих групп. Т. обр., в этом случае мол. масса определяется не термодинамическими, а кинетич. факторами. Возможны и промежуточные случаи, когда влияние термодинамических и кинетич. факторов на предельную мол. массу полимера соизмеримо.

Молекулярно-массовое распределение полимера в большинстве простейших случаев описывается ур-нием:

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

где P_n — доля n -меров, x — глубина превращения. См. также Молекулярно-массовое распределение.

В гетерогенных системах кинетика П. осложняется рядом явлений, связанных с наличием границы раздела

между фазами. Это — распределение реагентов между фазами, поверхностная активность реагентов (адсорбируемость), различные процессы массопереноса (напр., диффузия мономеров через слой образовавшегося полимера) и др. Лимитирующей стадией П. в таких системах м. б. не только химич. взаимодействие функциональных групп мономеров (как в гомогенных системах), но и различные процессы переноса реагентов и продуктов.

В зависимости от того, какая стадия является лимитирующей, реакционная зона может находиться в различных частях гетерогенной системы (табл. 3). При

Таблица 3. Некоторые характеристики поликонденсации в гетерогенных двухфазных системах

Область протекания	Лимитирующая стадия	Основные факторы, определяющие стадию роста	Местонахождение реакционной зоны
Внутренняя кинетическая	Хим. взаимодействие мономеров и олигомеров	Реакционная способность мономеров; коэфф. распределения мономеров между фазами	Полный объем реакционной фазы
Внутренняя диффузионная	Диффузия мономеров внутри реакционной зоны через слой полимера	Коэфф. диффузии мономеров через слой продукта; коэфф. распределения мономеров между фазами; величина поверхности раздела	Часть объема реакционной фазы
Внешняя кинетическая	Химич. взаимодействие мономеров на поверхности раздела	Реакционная способность мономеров; поверхностная активность мономеров	Полная поверхность раздела (концентрация мономеров на ней равновесна)
Внешняя диффузионная	Диффузия мономеров из объема неракционной фазы к поверхности раздела	Коэффициент переноса мономеров; величина поверхности раздела	Часть поверхности раздела (концентрация мономеров на ней неравновесна)

рассмотрении кинетики П. в таких системах следует учитывать, что действующая концентрация мономеров (концентрация в реакционной зоне) отличаются от исходных объемных концентраций. Именно поэтому наиболее характерные зависимости мол. массы от некоторых факторов, наблюдаемые при П. в гетерогенных системах, оказываются иными, чем при П. в гомогенных системах.

Зависимость молекулярной массы от некоторых факторов

Для П. характерна, как уже отмечалось, след. зависимость мол. массы образующегося полимера от глубины проведения процесса: исчезновение мономера на ранних стадиях, а затем увеличение мол. массы при небольшом изменении глубины процесса в области более чем 95%-ного превращения. Приближенно эта зависимость выражается ур-нием, которое достаточно хорошо описывает экспериментальные данные:

$$\bar{n} \approx 1/(1-x).$$

Из этого ур-ния следует, что высокомолекулярный продукт м. б. получен лишь при значительной глубине процесса. Так, полимер с $\bar{n}=200$ образуется при завершенности процесса на 99,5%. В ряде особых случаев (когда, напр., реакционная способность групп мономеров и олигомеров меняется) приведенное ур-ние не будет справедливо, однако качественный характер

зависимости мол. массы (резкое увеличение \bar{n} при $x \rightarrow 1$) сохранится.

П. в гетерогенных системах может привести к образованию высокомолекулярного полимера при глубине процесса, много меньшей 100% (в расчете на общее исходное количество реагентов). Это связано с влиянием на П. процессов переноса мономеров в таких системах.

Необходимым условием образования высокомолекулярных полимеров при линейной П. является эквивалентность реагирующих между собой исходных соединений (правило эквивалентности функциональных групп). Может быть несколько причин, приводящих к нарушению этого правила: в реакцию вводят неэквивалентные количества исходных веществ; в реакционной смеси присутствуют монофункциональные соединения, к-рые взаимодействуют с исходными веществами; функциональные группы мономеров претерпевают химич. изменение, превращаясь в группы, неспособные в условиях П.

В наиболее распространенном случае П. (реагируют два различных мономера класса 1) мол. масса полимера существенно зависит от молярного соотношения взятых мономеров. При избытке одного из исходных веществ, т. е. при неэквивалентности количеств мономеров, П. протекает до тех пор, пока мономер, присутствующий в меньшем количестве, полностью вступит в реакцию. В этот момент все образовавшиеся макромолекулы будут иметь на концах цепи одинаковые функциональные группы (такие же, как у избыточного исходного соединения), что приведет к остановке процесса П.

Мол. массу полимера, образующегося в указанных условиях при $x \rightarrow 1$, находят из ур-ния:

$$\bar{n} \approx \frac{q+1}{q-1},$$

где q — относительное количество мономера, взятого в избытке ($q > 1$).

Для обеспечения эквивалентности между двумя мономерами класса 1 иногда используют специальные приемы. Так, при получении полиамидов вместо индивидуальных соединений применяют стехиометрич. соль диамина и дикарбоновой к-ты.

Для необратимой П. эквивалентность исходных веществ в ряде случаев достигается след. способом: в реакционный объем, где находится один из мономеров, медленно вводят другой мономер. Если скорость дозирования этого исходного соединения значительно меньше той скорости, с к-рой он вступает в реакцию, все его функциональные группы прореагируют, прежде чем будет введена новая порция. В какой-то момент времени количество мономера, постепенно вводимого в реакционную систему, станет равным количеству первого мономера, т. е. будет соблюдено правило эквивалентности функциональных групп. Дальнейшее поступление мономера, взятого в избытке, не влияет на молекулярную массу полимера, т. к. все функциональные группы первого мономера уже вступили в реакцию.

При П. в гетерогенных системах можно получить полимер с большой мол. массой и при неэквивалентном количестве исходных соединений, введенных в реакционный объем. Однако это лишь кажущееся нарушение правила эквивалентности функциональных групп, т. к. в зоне реакции эквивалентное соотношение мономеров будет соблюдаться.

Общей для поликонденсационных процессов является резкая зависимость средней мол. массы полимера от количества в системе монофункционального соединения аналогичной химич. природы: мол. масса резко уменьшается при увеличении содержания такого соединения. Для обра-

тимой П. эта зависимость выражается приближенным соотношением:

$$\bar{n} \cong 1/p$$

где p — количество монофункционального соединения (мольные доли). Монофункциональные соединения могут специально вводиться в реакцию для регулирования мол. массы образующегося полимера, попадать в сферу реакции в виде примеси к основным реагентам и растворителю или образовываться в ходе П. вследствие понижения функциональности исходных веществ. Чем больше монофункциональных соединений содержится в реакционной смеси, тем на более ранней стадии П. прекращается рост мол. массы полимера.

Т. обр., из рассмотренной зависимости мол. массы полимера от количества монофункционального соединения следует, что для получения высокомолекулярных продуктов необходимо применять высококишечные вещества. Если же требуется ограничить мол. массу полимера, вводят точно дозируемое количество монофункционального соединения, называемого в этом случае регулятором мол. массы.

Заключение

Процессы П. играют важную роль в природе и технике. П. или подобные ей процессы лежат в основе биосинтеза наиболее важных биополимеров — белков, нуклеиновых кислот, целлюлозы и др.

Поликонденсацией в 1909 был получен первый промышленный синтетич. олигомер — феноло-формальдегидная смола. Теперь П. широко используется в промышленности для получения полиэфиров (полиэтилентерефталата, поликарбонатов, алкидных смол), полиамидов, нек-рых кремнийорганич. полимеров, многих терморезистивных смол на основе формальдегида (мочевино-формальдегидных, феноло-формальдегидных и др.). В 1965—70 П. приобрела большое значение в связи с организацией промышленного производства ряда новых, в том числе термостойких, полимеров (полиарилатов, ароматич. полиамидов, полипиромелитимидов, полифениленоксидов, полисульфонон и др.).

Лит.: Соколов Л. Б., Поликонденсационный метод синтеза полимеров, М., 1966; Коршак В. В., Виноградова С. В., Равновесная поликонденсация, М., 1968; Step-growth polymerization, ed. D. H. Solomon, N. Y., 1972; Морган П. У., Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, пер. с англ., М., 1970; Коршак В. В., Виноградова С. В., Неравновесная поликонденсация, М., 1972; Оудиан Дж., Основы химии полимеров, пер. с англ., М., 1974.

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ В РАСПЛАВЕ (melt polycondensation, Schmelzpolykondensation, polycondensation en fusion) — способ проведения поликонденсации в отсутствие растворителя или разбавителя; образующийся в этом процессе полимер находится в расплавленном состоянии. Для осуществления П. в р. смесь мономеров или олигомеров длительно нагревают при темп-ре, на 10—20 °С превышающей темп-ру плавления (размягчения) образующегося полимера, т. е. обычно при 200—400 °С. Во избежание окисления мономеров и термоокислительной деструкции полимера процесс вначале проводят в токе инертного газа (часто осушенного), а затем, для удаления побочных продуктов реакции, под вакуумом.

П. в р. обладает рядом преимуществ по сравнению с другими способами проведения поликонденсации: 1) обеспечивает возможность применения мономеров с пониженной реакционной способностью (по сравнению с мономерами, участвующими в поликонденсации в р-ре или на границе раздела фаз); 2) отличается сравнительной простотой технологич. схемы; 3) дает высокий выход полимера; 4) позволяет получать полимеры высокой чистоты; 5) обеспечивает возможность непосредственного использования полученного расплава полимера для формования волокон и пленок. К недостаткам метода П. в р. относятся: необходимость

использования термически устойчивых мономеров, длительность процесса и необходимость его проведения при высоких темп-рах.

Как уже отмечалось, П. в р. протекает обычно медленно, т. к. этот способ используется чаще всего для поликонденсации мономеров с низкой реакционной способностью. Нек-рому ускорению процесса способствуют повышение темп-ры, допустимое в пределах, определяемых термич. стабильностью мономеров, олигомеров и образующегося полимера, и применение катализаторов (солей, окислов и гидратов окислов Fe, Pb, Al и др., а также карбоновых к-т).

В большинстве поликонденсационных процессов для получения полимеров с высокой мол. массой необходимо соблюдать стехиометрич. соотношение (эквивалентность) мономеров. При П. в р. нарушение этого соотношения может происходить по след. причинам: 1) разложение функциональных групп одного из мономеров, интенсивно протекающее при высоких темп-рах (напр., декарбоксилирование или окисление); 2) унос части более летучего мономера током инертного газа или его испарение (возгонка) в вакууме. Для того чтобы избежать этого, в начальный период процесса поддерживают минимально необходимую для начала реакции темп-ру и повышают ее только после того, как основная масса мономеров превращается в олигомеры.

Вязкость расплавов большинства полимеров довольно высока [напр., вязкость расплава полиэтилентерефталата при 280 °С достигает 100 н·сек/м² (1000 нз)]. Поэтому взаимное перемещение макромолекул на заключительных стадиях П. в р. затруднено, и скорость процесса определяется не столько реакционной способностью функциональных групп, сколько подвижностью концов макромолекул.

В связи с большой длительностью и высокой темп-рой П. в р. образовавшиеся макромолекулы постоянно участвуют в обменных реакциях. Эта их способность используется для синтеза сополимеров, напр. сплавлением полиамидов и полиэфиров получают полиамидоэфиры.

П. в р. применяют в лабораторной практике для синтеза полиамидов, полиэфиров сложных (в том числе полиарилатов), полиимидов и др. полимеров с гетероциклами в основной цепи. Наиболее часто процесс проводят в конденсационной пробирке; для получения высокомолекулярных полимеров завершающую стадию осуществляют в молекулярном кубе.

П. в р. — практически единственный промышленный способ синтеза алифатич. полиамидов и полиэфиров (напр., полиамида-6,6 и полиэтилентерефталата). Ее осуществляют как по периодической, так и по непрерывной схеме. В первом случае процесс проводят в стандартном автоклаве, а готовый полимер выдавливают из него азотом через обогреваемый вентиль. Непрерывный процесс проводят в U-образном, L-образном или трубчатом аппарате, разделенном на независимые температурные зоны. Последнюю зону аппарата снабжают шнековой мешалкой, к-рая обеспечивает тщательное перемешивание расплава и выдавливает его через фильеру в виде моноволокна, жгута или пленки. Трубчатый аппарат не нуждается в мешалке, т. к. процесс в нем происходит в тонком слое. Расплав в этом случае выдавливается из последней зоны аппарата шестеренчатым насосом.

Лит.: Серенсон У., Кемпбел Т., Препаративные методы химии полимеров, пер. с англ., М., 1963.

См. также лит. при ст. Поликонденсация. Я. С. Выгодский.

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ В РАСТВОРЕ (solution polycondensation, Lösungs-polykondensation, polycondensation en solution) — способ проведения поликонденсации, при к-ром мономеры находятся в одной жидкой фазе в раствороном состоянии.

Известны следующие варианты П. в р.: 1) мономеры и полимер растворимы в реакционной среде; 2) моно-

меры и полимер частично растворимы в реакционной среде; 3) мономеры полностью растворимы в реакционной среде, тогда как образующийся полимер выпадает из р-ра; 4) мономеры частично (до 50%) растворимы в реакционной среде, в к-рой полностью растворим образующийся полимер. Наиболее благоприятные условия для получения полимера с высокой мол. массой создаются в том случае, когда мономеры и полимер полностью растворимы в реакционной среде. Однако для многих реакционных систем трудно подобрать такой растворитель. Использование в качестве реакционной среды смеси двух или более растворителей позволяет в нек-рых случаях добиться полного растворения как мономеров, так и полимера. Это связано с синергич. действием растворителей, когда растворимость вещества в смеси значительно выше, чем в каждом из ее компонентов в отдельности.

При проведении П. в р. полимер может образовывать пересыщенные термодинамически неустойчивые (метастабильные) р-ры. В этом случае после выделения или выпадения полимера из реакционной среды заново растворить его в данном растворителе уже нельзя. Время жизни метастабильных р-ров м. б. достаточно большим и увеличиваться с уменьшением концентрации р-ра. После выпадения из р-ра кристаллич. полимера, не способного набухать в реакционной среде, дальнейший рост макромолекул прекращается, в то время как в выпавшем в осадок аморфном полимере, способном к набуханию, поликонденсация продолжается.

П. в р. обладает рядом особенностей, отличающих ее от других способов проведения поликонденсации: 1) возможно осуществление процесса в относительно мягких условиях, что особенно существенно при синтезе высокоплавлых полимеров, когда высокая темп-ра реакции в расплаве может вызвать деструкцию мономеров и полимера; 2) растворитель часто выполняет функции катализатора реакции; 3) облегчен вывод из сферы реакции низкомолекулярного продукта; 4) обеспечивается хорошая теплопередача, что особенно важно для экзотермич. реакций; 5) мономеры смешиваются быстро, что ведет к уменьшению доли побочных реакций и способствует соблюдению правила эквивалентности функциональных групп; 6) полученные в результате П. в р. р-ры полимеров можно непосредственно использовать для изготовления волокон и пленок.

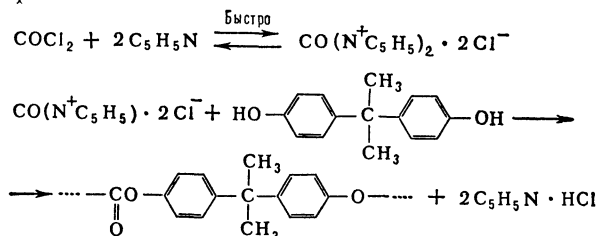
Закономерности поликонденсации в растворе

Основные закономерности П. в р. во многом идентичны общим закономерностям поликонденсации (напр., влияние на процесс соотношения мономеров, колич. монофункциональных добавок, темп-ры реакции и др.), хотя в ряде случаев строение растворителя оказывает существенное влияние на полученные результаты. В любой реакционной системе растворитель в большей или меньшей степени влияет на величину мол. массы образующегося полимера и способствует формированию той или иной его структуры.

Влияние природы растворителя на П. в р. обусловлено сольватацией исходных веществ, промежуточных соединений и продуктов реакции. Сольватация м. б. как физической (электростатической), так и химической или специфической (донорно-акцепторное взаимодействие, образование водородных связей и др.). Поскольку поликонденсация протекает через ряд промежуточных элементарных стадий, на каждой из которых действие растворителя может быть различным, наблюдаемое влияние растворителя на П. в р. является суммарным эффектом.

При поликонденсации одних и тех же мономеров в различных растворителях реакционная способность мономеров, скорость процесса, а следовательно,

и величина мол. массы образующихся полимеров обычно плохо коррелируются с диэлектрич. проницаемостью растворителя. Это объясняется значительным вкладом специфич. сольватации в общий эффект среды. Специфич. взаимодействие тесно связано с катализом поликонденсации, когда растворитель, помимо обычных функций, может играть роль катализатора. Напр., пиридин, используемый в качестве растворителя при синтезе поликарбонатов, выполняет также роль катализатора, образуя реакционноспособный комплекс с фосгеном:



Кроме того, пиридин играет роль акцептора образующегося в ходе реакции хлористого водорода. В данном случае связывание низкомолекулярного продукта поликонденсации акцептором не является необходимым условием получения полимера с высокой мол. массой, т. к. взаимодействие фосгена с бисфенолом — практически необратимый процесс (константа равновесия равна 10^3-10^4). Иная картина наблюдается при взаимодействии дихлорангидридов дикарбоновых к-т с диаминами. Реакционная способность мономеров вполне достаточна для того, чтобы взаимодействие происходило без катализатора при достаточно низкой темп-ре, но применение акцептора хлористого водорода совершенно необходимо; в противном случае хлористый водород взаимодействует с аминогруппами, превращая диамины в малореакционноспособные соли. Поэтому при полиамидировании в качестве растворителей применяют органич. соединения, обладающие свойствами оснований. Нек-рые из них (напр., N,N-диметилацетамид, гексаметилофсфортриамид, N-метилпирролидон и др.) являются одновременно катализаторами поликонденсации. П. в р. указанного типа предложено называть акцепторно-каталитической поликонденсацией.

Растворитель может способствовать протеканию одновременно с поликонденсацией и нежелательных процессов: обменных реакций и реакций дезактивирования и блокирования функциональных групп. Напр., при поликонденсации в среде N-замещенных амидов возможна побочная реакция дихлорангидридов дикарбоновых к-т с растворителем. Способность растворителя участвовать в побочных реакциях м. б. оценена по тепловому эффекту побочной реакции термохимич. методом. Известны многочисленные примеры дезактивирования или блокирования функциональных групп при П. в р. за счет примесей (напр., влаги), к-рые могут содержаться в растворителе. Отрицательное влияние примесей в значительной мере определяется реакционной способностью мономеров. Так, при полиамидировании дихлорангидридов дикарбоновых к-т предъявляются очень жесткие требования к отсутствию влаги в растворителе. Применение дифторангидридов тех же к-т позволяет существенно снизить эти требования.

Особое место среди побочных реакций при П. в р. занимает процесс образования циклов в результате циклизации мономеров или деструкции полимеров. Равновесие линейный полимер $\xrightleftharpoons[\text{полимеризация}]{\text{деструкция}}$ макроцикл.

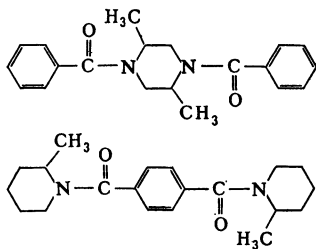
по-видимому, является характерной особенностью П. в р., приводящей к образованию гетероцепных полимеров. Циклообразование облегчается по мере уменьшения концентрации реакционной системы и при нек-ром разбавлении может стать доминирующей реакцией.

Подбирая соответствующие растворители, можно повлиять на степень упорядоченности полимерных цепей, конформацию и конфигурацию макромолекул и др. Так, при синтезе полиарилатов в растворителе, к-рый хорошо растворяет мономеры, но плохо — полимер, происходит сворачивание образующихся макромолекул в глобулы. Напротив, синтез полиарилатов в растворителе, к-рый хорошо растворяет образующийся полимер, приводит к возникновению фибриллярных макромолекул, что обуславливает лучший комплекс физико-химич. свойств полимера.

Выпадение полимера из реакционной среды во время синтеза часто приводит к упорядочению его структуры. Степень кристалличности полимеров, находящихся после синтеза в р-ре, во многом зависит от скорости и темп-ры осаждения, природы осадителя, его взаимодействия с растворителем и т. д.

На практике выбор растворителя для поликонденсации обычно осуществляют эмпирически несколькими способами. Первый заключается в непосредственном проведении поликонденсации в ряде растворителей с тем, чтобы затем выбрать тот из них, в к-ром процесс протекал с наибольшей скоростью и сопровождался образованием полимера с высокой мол. массой. Однако при таком способе оценки растворителей исследователь наблюдает суммарный эффект всех протекающих в реакционной среде превращений.

По второму способу первоначально синтезируют полимер (безразлично каким методом), а затем оценивают его взаимодействие с различными растворителями по абсорбции жидкости, набухаемости полимера и т. д. Кроме того, существует косвенный способ подбора и классификации растворителей, заключающийся в изучении растворимости низкомолекулярных соединений, моделирующих полимер. Напр., для полимеров диметилпиперазина и терефталевой к-ты такими моделями являются:



Этот способ применим лишь к ограниченной группе полимеров.

Технология и аппаратное оформление

Обратимая (равновесная) поликонденсация. Технологич. особенности проведения обратимой П. в р. заключаются в следующем: 1) низкомолекулярный продукт реакции удаляют, как правило, путем отгонки из сферы реакции; 2) применяют растворители, темп-ра кипения к-рых выше темп-ры кипения низкомолекулярных продуктов реакции; 3) в ряде случаев используют растворители, дающие азеотроп с низкомолекулярным продуктом реакции, темп-ра кипения к-рого ниже темп-ры кипения применяемого растворителя; при этом низкомолекулярный продукт удаляется в виде азеотропа (такой процесс наз. азеотропной поликонденсацией); 4) применяют растворители, в к-рых хорошо растворяются образующиеся полимеры и плохо — низкомолекулярные продукты реакции; 5) процесс осуществляют при 100—200°C и

постоянном притоке свежего растворителя взамен отогнанного вместе с низкомолекулярным продуктом.

Существует разновидность П. в р. — т. н. осадительная поликонденсация, при к-рой равновесие реакции сдвигается в сторону образования полимера вследствие его выпадения из р-ра.

Обратимая П. в р. — широко распространенный лабораторный метод синтеза полимеров. Аппаратное оформление этого метода, как правило, несложное: колба Вюрца, снабженная прямым (иногда и обратным) холодильником и приспособлениями для ввода растворителя и инертного газа или подключения к вакуумной линии. Для проведения азеотропной поликонденсации требуется колонка специальной конструкции.

В пром-сти обратимая П. в р. применяется редко. Так, первая стадия промышленного производства ненасыщенных полиэфиров, алкидных смол и полиэтилентерефталата представляет собой разновидность П. в р., когда растворителем служит один из мономеров (напр., гликоль), взятый в избытке. Процесс проводят в автоклаве с мешалкой, снабженном обратным холодильником для конденсации высококипящих реагентов реакционной смеси и прямым холодильником для удаления паров воды (гликоля), а также приспособлением для ввода инертного газа. Реактор обогревается высокотемпературным теплоносителем.

Необратимая (неравновесная) поликонденсация. Необратимую П. в р. обычно подразделяют на высокотемпературную поликонденсацию (процесс проводят при темп-рах выше 100°C) и низкотемпературную поликонденсацию (ниже 100°C). При высокотемпературной реакции необходимо медленное (иногда — ступенчатое) нагревание реакционной смеси до рабочей темп-ры, т. к. быстрый ее подъем может привести к потере части мономера (например, вследствие взгонки) и нарушению эквимолярного соотношения мономеров. Для предотвращения окислительной деструкции реагентов процесс проводят в токе инертного газа (азот, аргон).

Осуществление низкотемпературной П. в р., как правило, не требует принятия специальных мер предосторожности. Известно несколько особых разновидностей низкотемпературной необратимой П. в р. Одна из них — эмульсионная поликонденсация, при проведении к-рой образование полимера происходит в объеме одной из фаз двухфазной гетерогенной системы, напр. синтез ароматич. полиамидов из ароматич. диаминов и дихлорангидридов дикарбоновых к-т в эмульсии органич. растворителей в воде. В этом случае дихлорангидриды растворяют в органич. фазе, а диамины — в водной. Применение высаливателей приводит к почти полному переходу диамин в органич. фазу, в к-рой и происходит поликонденсация. Нейтрализацию выделяющегося хлористого водорода осуществляют в водной фазе карбонатами или щелочами. Реакция протекает быстро с большой скоростью и заканчивается за несколько мин.

Др. разновидность низкотемпературной необратимой П. в р. — межфазная поликонденсация в том ее варианте, когда процесс образования полимера протекает в органич. фазе.

Необратимая П. в р. — широко распространенный лабораторный метод синтеза полимеров. Аппаратное оформление его проще, чем обратимой П. в р., т. к. отпадает необходимость в приспособлениях для отгонки низкомолекулярного продукта реакции и возвращения растворителя в зону реакции. Необратимую П. в р. проводят в конденсационной пробирке, снабженной приспособлением для ввода инертного газа и газообразного мономера (напр., фосгена). В нек-рых случаях необратимую П. в р. можно осуществить в круглодон-

ной колбе с обратным холодильником (если применяется метилхлорид или др. низкокипящие растворители) и приспособлением для ввода инертного газа.

В пром-сти необратимую П. в р. используют в произ-ве поликарбонатов, полиарилатов, нек-рых полиамидов и др. Для этой цели применяют стандартный автоклав с мешалкой и обратным холодильником, снабженный приспособлением для ввода инертного газа и, при необходимости, газообразного мономера. Автоклав снабжен рубашкой, к-рую иногда используют для обогрева или охлаждения (напр., при получении поликарбоната автоклав охлаждают водой).

П. в р. — перспективный лабораторный и промышленный метод синтеза полимеров.

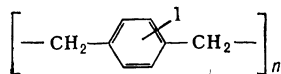
Лит.: Органические растворители, под ред. Я. М. Варшавского, пер. с англ., М., 1958.

См. также лит. при ст. Поликонденсация.

В. А. Васнев.

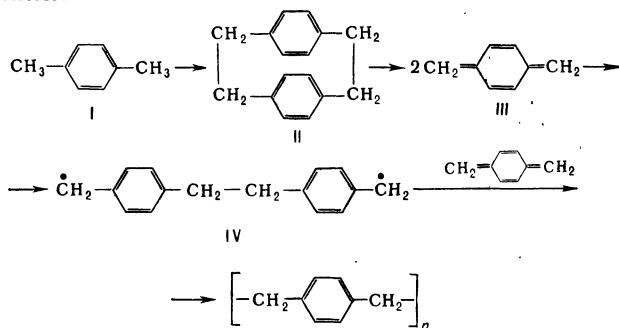
ПОЛИКООРДИНАЦИЯ — см. Координационные полимеры.

ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕН (poly-*p*-xylylenes, Poly-*p*-xylylene, poly-*p*-xylylènes) — линейные полимеры общей ф-лы:



где R = H, алкил, галоген, ацетил, алкокси- или цианогруппа. Известны также П., в макромолекулах к-рых атомы водорода алкиленовой группы замещены на алкил, фтор или цианогруппу. Наибольшее значение имеют производимые в пром-сти поли-*n*-ксилилен и поли(монохлор-*n*-ксилилен).

Получение. В пром-сти поли-*n*-ксилилен (R = H) получают из *n*-ксилола. Процесс протекает по след. схеме:



Пиролизом *n*-ксилола (I) при 950 °С в присутствии водяного пара сначала синтезируют ди-*n*-ксилилен (II); выход 15%. Последний выделяют охлаждением газов пиролиза в бензоле или толуоле и затем подвергают пиролизу при 600 °С в вакууме менее 133,322 н/м² (менее 1 мм рт. ст.). Пары образующегося при этом *n*-ксилилена (III) вступают в реакцию полимеризации при осаждении их на какую-либо поверхность (при получении пленок) либо при поглощении органич. растворителем или водой (при получении порошков); выход полимера количественный.

Метод м. б. использован для нанесения пленок поли-*n*-ксилилена (толщиной от 50 нм до 250 мкм) на изделия различного про-

филя. Для этого изделия помещают в конденсационную камеру, непосредственно соединенную с пиролитич. трубкой.

Аналогичным методом (только при более высоких темп-рах) из замещенных *n*-ксилолов можно получать замещенные П. В пром-сти реализован способ получения поли(монохлор-*n*-ксилилена) (R = Cl). При пиролизе ди-*n*-ксилиленов, замещенных в одном бензольном кольце, раздельно (при разных темп-рах осаждения) образуются замещенный и незамещенный П.

В лаборатории П. получают также по реакции Вюрца из бромистого или хлористого *n*-ксилилена, разложением гидроокиси метилбензилтриметиламмония или по реакции Фриделя — Крафта из дигалогеналкилов и бензола (см. Полиалкиленарилы). Однако всеми этими методами получают полимеры низкой мол. массы и менее регулярного строения, чем описанным выше методом.

Свойства. Поли-*n*-ксилилен — бесцветное кристаллич. вещество. Полимер, полученный пиролизом ди-*n*-ксилилена, имеет строго линейное строение; мол. масса ок. 500 000. При темп-рах выше 200 °С он растворим в хлорированном дифениле и бензилбензоате, из к-рых при 160 °С осаждается в виде геля. Для поли-*n*-ксилилена характерны две кристаллич. формы с темп-рой перехода второго рода 220—260 °С (по разным лит. источникам). На воздухе при темп-рах выше 170 °С поли-*n*-ксилилен окисляется по метиленовой группе с образованием гидроперекисей, при распаде к-рых образуются ароматич. к-ты. В результате декарбонилирования этих к-т получают низкомолекулярные ароматич. углеводороды.

Термич. распад поли-*n*-ксилилена начинается при 350 °С с разрыва связей, образовавшихся в результате побочных реакций при получении полимера, и далее протекает по цепному механизму.

Большинство замещенных П. — также кристаллич. вещества; их темп-ры плавления и стеклования, растворимость и физико-механич. свойства зависят от природы заместителей (см. табл. 1 и 2). Поли(монохлор-*n*-ксилилен) и поли(монобром-*n*-ксилилен) растворимы в α-хлорнафталине при 150 °С; алкилзамещенные П. — в хлоралканах при 20 °С.

У всех П. хорошо сохраняются линейные размеры при изменении относительной влажности воздуха в интервале 35—95% при 40 °С. Газопроницаемость пленок из П. сравнима или меньше, чем у пленок из поливинилиденхлорида, полиэтилентерефталата, полистилена, политетрафторэтилена и полистирола. Термич. и термоокислительный распад замещенных П. во многом аналогичен распаду поли-*n*-ксилилена. П. сохраняют хорошую гибкость даже при криогенных темп-рах.

Недостаток П. — низкая устойчивость к продолжительному воздействию солнечного света.

Таблица 1. Свойства поли-*n*-ксилилена и его аналогов, замещенных в бензольном кольце

Показатели	Поли- <i>n</i> -ксилилен	Поли(монохлор- <i>n</i> -ксилилен)	Поли(монобром- <i>n</i> -ксилилен)	Поли(ди-хлор- <i>n</i> -ксилилен)	Поли(моноциан- <i>n</i> -ксилилен)	Поли(монOMETИЛ- <i>n</i> -ксилилен)	Поли(эТИЛ- <i>n</i> -ксилилен)
Темп-ра плавления кристаллитов, °С	400	280—300	270	300	270	200—210	160—170
Темп-ра стеклования, °С	60—70	80—100	80	110	90	50—60	25
Прочность при растяжении при 20 °С, Мн/м ² (кгс/см ²)	63 (630)	90 (900)	56 (560)	40 (400)	60 (600)	70 (700)	80 (800)
Модуль упругости при растяжении, Мн/м ² (кгс/см ²)	2500 (25 000)	2800 (28 000)	2800 (28 000)	2800 (28 000)	3000 (30 000)	2800 (28 000)	1200 (12 000)
при 20 °С	175 (1750)	140 (1400)	140 (1400)	175 (1750)	140 (1400)	7 (70)	0,7 (7)
при 200 °С	(1750)	(1750)	(1400)	(1750)	(1400)	(70)	(7)

Таблица 2. Некоторые свойства поли-*n*-ксилилена и поли(моноклор-*n*-ксилилена)

Показатели	Поли- <i>n</i> -ксилилен (парилен N)	Поли(моноклор- <i>n</i> -ксилилен) (парилен С)
Плотность при 20°C, г/см ³	1,103—1,120	1,289
Показатель преломления, n_D^{20}	1,669	1,629
Интервал рабочих темп-р, °C		
в вакууме	от -60 до 220	от -80 до 220
на воздухе	от -60 до 100	от -80 до 120
Диэлектрич. проницаемость при 10 ⁶ гц	2,65	2,9
Тангенс угла диэлектрич. потерь при 10 ⁶ гц	0,0006	0,0128
Электрич. прочность, кВ/м, или в/мм	26 000	15 000
Уд. поверхностное электрич. сопротивление при 23°C и 50%-ной относит. влажности воздуха, ом	10 ¹³	10 ¹⁴

Переработка и применение. Поли-*n*-ксилилен и поли(моноклор-*n*-ксилилен) применяют в основном в виде электроизоляционных или защитных пленок для конденсаторов, для покрытия внутренней поверхности контейнеров, предназначенных для хранения жидкостей, растворяющих полиэтилен, а также гидроксиды натрия, бихромата калия и щелочных металлов (пленки наносят в вакууме по описанной выше технологии). Из тонких пленок изготавливают окна для оптич. приборов. П. применяют также для приготовления клеев и герметиков.

Из поли-*n*-ксилилена и поли(моноклор-*n*-ксилилена) можно получать изделия прессованием, однако после хранения поли-*n*-ксилилен становится трудно формуемым, видимо вследствие перехода в высокоплавкую кристаллич. форму. Для более легкого перевода в вязкотекучее состояние к нему добавляют эквимолекулярное количество триалкилфосфина или триалкилфосфита. Товарными продуктами являющиеся либо димеры, либо пленки полимеров, нанесенные на подложки; порошки пока не нашли практич. применения.

Первое пром. произ-во П. освоено в США в 1962, где его производят под торговыми марками парилен N (поли-*n*-ксилилен) и парилен С [поли(моноклор-*n*-ксилилен)].

Лит.: Ли Г., Стоффи Д., Невилл К., Новые линейные полимеры, пер. с англ., М., 1972; Gorham W. F., J. Polymer. Sci., pt. A-1, 4, № 12, 3027 (1966); Kubo S., Wunderlich B., J. Polymer. Sci., Polym. Phys., 10, № 10, 1949 (1972); Chem. Eng., 72, № 7, 48 (1965); Jellinek H. N., Ronel S., J. Polymer. Sci., pt. A-1, 9, 2605 (1971)

А. Н. Зеленецкий.

ПОЛИЛАКТИД (polylactide, Polyaktid, polylactide).

Лактид (Л.) — внутренний циклич. эфир (дилактон) молочной к-ты, 2,5-дикето-3,6-диметил-1,4-диоксан. Л. может существовать в виде оптически активных R(—) и S(+)-форм и двух неактивных — рацемич. и мезо-форм. П. получают из более доступного S(+)-Л. — кристаллического вещества белого цвета, легко растворимого в органич. растворителях; т. пл. 96°C; т. кип. 148—150°C при 1,6 кн/м² (12 мм рт. ст.); уд. вращение $[\alpha]_D^{20}$ 300° (бензол). Л. гидролизуетсся водой до молочной кислоты, сополимеризуется с лактонами. Получают S(+)-Л. вакуумной перегонкой S(—)-молочной к-ты с последующей термич. деполимеризацией образующегося циклич. олигоэфира молочной к-ты в присутствии цинковой пыли; очищают многократной кристаллизацией из этилацетата.

Полилактид — оптически активный линейный полиэфир $[-OCH(CH_3)-CO-]_n$; кристаллич. вещество бе-

лого цвета; т. пл. 176°C, т. стекл. 110—115°C, $[\alpha]_D^{25}$ —165° (бензол, —283° (метилхлорид); характеристич. вязкость $[\eta] = 0,50-2,0$ дл/г (бензол, 25°C). П. растворим в обычных органич. растворителях, легко образует пленки из р-ров, напр. в бензоле, хлороформе, диоксане и бутилацетате, а также волокна из расплава или р-ра (прочность при растяжении волокон ок. 250 Мн/м², или 25 кгс/мм², относительное удлинение ок. 25%). П. не гидролизуетсся даже в кипящей воде; 0,01 н. р-ром NaOH при 25°C за 50 ч гидролизуетсся на 50%; устойчив при нагревании до 290°C. Он нетоксичен и не вызывает тканевой реакции отторжения, а продукты его биодеструкции не накапливаются в жизненно важных органах.

П. получают ионной полимеризацией в массе или р-ре S(+)-Л. в присутствии 0,001—0,5% (по массе) (C₂H₅)₂Zn, (C₂H₅)₃Al, SnCl₄, K₂CO₃, KOH или др. катализаторов.

П. может быть применен в восстановительной хирургии для изготовления кровеносных сосудов. В качестве рассасывающихся хирургич. нитей запатентованы материалы на основе сополимеров S(+)-Л. с гликолидом, содержащих 5—10% (молярная концентрация) Л. и обладающих лучшей растворимостью, чем полигликолид. Впервые высокомолекулярный П. был синтезирован в ФРГ Кляйне в 1954.

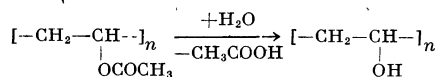
Лит.: Kleine J., Kleine H., Makromol. Chem., 30, 23 (1959); Kulkarni R. K. [a. o.], Arch. Surg., 93, 839 (1966); Dittlich W., Schulz R. C., Angew. Makromol. Chem., 15, 109 (1971); Kulkarni R. K. [a. o.], J. Biomed. Mater. Res., 5, № 3, 169 (1971); De Santis P., Kovacs A. J., Biopolymers, 6, 299 (1968).

В. С. Лившиц.

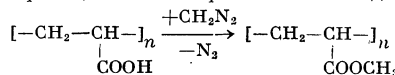
ПОЛИМАЛЕИНИМИД — см. Имидов непределных кислот полимеры.

ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ (polymeranalogous reactions, polymeranaloge Reaktionen, réactions polyméranalogues) — химич. реакции макромолекул с низкомолекулярными соединениями, в процессе к-рых изменяется природа связанных с основной цепью функциональных групп, но сохраняется длина и строение скелета основной цепи. В результате П. п. фрагменты низкомолекулярного реагента (атомы или группы атомов) входят в состав образующегося полимера.

Для многих П. п. характерно образование одной новой (функциональной) группы, в результате превращения лишь одной исходной группы, напр. при гидролизе поливинилацетата

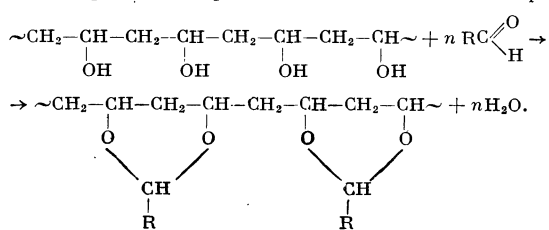


или метилировании полиакриловой к-ты диазометаном



К этой же группе П. п. относятся разнообразные реакции замещения в полиолефинах и в бензольных ядрах поливинилароматич. соединений.

К П. п. относят также реакции, приводящие к образованию в макромолекуле циклич. структур в результате взаимодействия двух исходных функциональных групп, напр. ацеталирование поливинилового спирта:

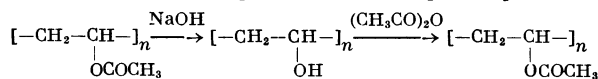


Отнесение таких реакций к П. п. в значительной степени условно, т. к. нельзя утверждать, что при циклизации (или при обратной реакции, связанной с раскрытием циклов) сохраняется строение основной цепи полимера; правда, при этом строение основной цепи не изменяется столь существенно, как, напр., в реакциях присоединения по двойным связям 1,4-полидиенов. П. п., протекающие с образованием циклич. структур, сходны с внутримолекулярными превращениями, однако в последнем случае в состав циклов не входят фрагменты участвовавших в реакции низкомолекулярных соединений.

Использование П. п. открывает широкие возможности химич. модификации полимеров и получения новых полимерных материалов, в частности таких, к-рые трудно или невозможно синтезировать другим путем (см. также *Модификация химическая*). Так, поливиниловый спирт получают с помощью П. п.— гидролизом поливинилового эфира, дебензилированием поливинилбензильного эфира. Изотактическую полиметакриловую кислоту не удается получить с помощью стереоспецифической полимеризации метакриловой к-ты, однако этого можно достичь полным гидролизом изотактического полиметилметакрилата.

Продукты П. п. при степенях конверсии, отличных от 100%, представляют собой сополимеры, построенные из непрореагировавших и прореагировавших звеньев. Распределение звеньев в цепи таких сополимеров может значительно отличаться от распределения звеньев в продуктах сополимеризации соответствующих мономеров. Следовательно, при одинаковом среднем составе свойства модифицированных путем П. п. полимеров и продуктов сополимеризации м. б. существенно различными.

Ряд П. п. уже нашел промышленное применение. Такие реакции происходят, например, при получении в промышленности простых и сложных эфиров целлюлозы, поливинилового спирта, хлорирование полиэтилена и поливинилхлорида. П. п. широко используются также в практике лабораторных исследований. Так, проведенная в свое время Штаудингером серия П. п.



послужила одним из наиболее убедительных доказательств ценной природы макромолекул.

Основные закономерности. П. п.— обычные органич. реакции, однако полимерная природа реагента вносит существенный вклад в закономерности этих процессов. Прежде всего, П. п. часто не доходят до конца вследствие значительного изменения растворимости полимера с глубиной конверсии — частично превращенный полимер выпадает в осадок, «уводя» непрореагировавшие группы из сферы реакции.

При ацетилировании поливинилового спирта ОН-группы, у к-рых обе соседние гидроксильные группы уже прореагировали, не могут участвовать в образовании циклич. структур (хотя и могут взаимодействовать с альдегидом, образуя полуацетали). Если ацетилирование протекает по закону случая, то по завершении процесса в макромолекулах остается ~13% изолированных ОН-групп.

Исследование реакционной способности макромолекул в П. п. опирается на принцип Флори, постулирующий независимость реакционной способности функциональной группы от длины цепи, с которой эта группа связана. Этот принцип дает возможность количественно описывать кинетику П. п. для образцов полимеров, состоящих из макромолекул различной степени полимеризации. Более того, во многих случаях функциональные группы в макромолекулах не отличаются по реакционной способности от

соответствующих низкомолекулярных аналогов. Это справедливо, напр., для гидролиза поли-N-винилпирролидона и N-изопропил-2-метилпирролидона, для распада гидроперекисных групп, содержащихся в атактическом полипропилене и гидроперекиси *трет*-бутила.

Однако уже накоплен большой экспериментальный материал, показывающий, что для многих П. п. реакционные способности макромолекул и их низкомолекулярных аналогов существенно различны, и П. п. характеризуются весьма специфич. особенностями, обусловленными длинноцепочечной природой реагента. Эти особенности проявляются при проведении П. п. не только в конденсированной фазе, но и в разб. р-рах, когда макромолекулы находятся в квазиизолированном состоянии. В таких р-рах макромолекулы принимают форму статистич. клубков. Если молекулы растворителя и низкомолекулярного реагента значительно отличаются по полярности от макромолекулы или ее фрагментов, то вследствие эффектов избирательной сольватации и сорбции они могут неравномерно распределяться между клубком и остальной частью р-ра. Такой клубок можно рассматривать как микрореактор, в к-ром реакционная среда и локальные концентрации реагентов будут существенно иными, чем для р-ра в целом. Уже по этой причине измеряемые константы скорости П. п. могут заметно отличаться от таковых для низкомолекулярных аналогов.

Кроме того, связывание функциональных групп в единую гибкую макромолекулярную цепь приводит к изменению таких определяющих реакционную способность факторов, как пространственные эффекты, электр. взаимодействия и участие соседних групп в стабилизации промежуточного соединения или переходного состояния (анхимерное содействие). Если же в П. п. участвуют заряженные реагенты, на реакционной способности полиионов весьма специфич. образом сказывается электростатич. взаимодействие.

Электростатические эффекты. Высокая локальная концентрация зарядов в полиионах прежде всего проявляется в том, что полимерные к-ты и основания при одинаковых значениях рН ионизованы значительно слабее, чем соответствующие одноосновные к-ты или основания. С этим связаны различия в кинетике реакций частично ионизованных полимеров и их низкомолекулярных аналогов как с незаряженными, так и с заряженными агентами. Так, с уменьшением рН скорость кватернизации поли-4-винилпирридина алкилгалогенидами понижается гораздо медленнее, чем в случае 4-пиколина.

Изменение степени ионизации полииона может влиять в определенных условиях на его сольватацию низкомолекулярным незаряженным реагентом, что, в свою очередь, отразится на кинетике П. п. Например, при взаимодействии карбоксилат-анионных групп полиметакриловой кислоты с α-бромацетамидом наблюдается уменьшение константы скорости с увеличением степени ионизации полимера объясняют именно снижением локальной концентрации α-бромацетамида в клубке.

Особенно ярко электростатич. эффекты проявляются при взаимодействии полиионов с заряженными реагентами. Если карбоксилат-анионы полиметакриловой кислоты вытесняют Br⁻ из α-бромацетамида, то в случае бромацетат-иона такая реакция не идет вследствие сильного отталкивания последнего полианионом. Электростатическое отталкивание сильно проявляется при щелочном гидролизе пектинов: константа скорости реакции быстро снижается с глубиной превращения.

Электростатич. притяжение способствует ускорению П. п. Так, реакция α-бромуксусной к-ты с частично ионизованным поли-4-винилпирридином:

в сильной степени связана также с конформационными характеристиками макромолекул. Прежде всего, при конформационных переходах изменяется доступность функциональных групп для атаки внешних агентов. Напр., константа скорости дейтеро-водородного обмена по связи N—H в поли-N-винилацетамиде в 20 раз меньше, чем константа скорости такого обмена для N-метилацетамида, а энергии активации обмена практически одинаковы для полимера и низкомолекулярного модельного соединения. Для объяснения этого факта предполагается, что макромолекула претерпевает быстрые конформационные переходы, при этом амидогруппа ~95% времени экранирована близлежащим участком цепи от атаки молекул D₂O; когда же атака возможна, амидогруппа в полимере не отличается по реакционной способности от низкомолекулярного аналога. Экранирование функциональных групп особенно резко выражено в случае стабилизированных специфич. конформаций, свойственных глобулярным белкам. Так, тиольные группы яичного альбумина восстанавливают порфиридин лишь после денатурации белка.

Благодаря гибкости полимерной цепи на реакционную способность функциональных групп могут влиять не только ближайшие соседи, но и удаленные (вдоль цепи) звенья. Так, в тройном сополимере акриламида с небольшими количествами N-(4-пиколил)акриламида и *n*-нитрофенилового эфира N-акрилилглицина или *n*-нитрофенилового эфира N-акрилил-6-аминокапроновой *k*-ты гидролиз сложнотермических групп протекает в результате внутримолекулярного катализа пиридиновыми остатками. Вероятность взаимодействия катализатора и субстрата убывает с увеличением расстояния между ними. Из теоретич. представлений о конформациях гибких макромолекул в хороших растворителях следует, что скорость гидролиза эфирных групп должна быть пропорциональна X^{-2} (X — число звеньев, разделяющих эфирный и пиридиновый остатки). Это предсказание теории хорошо согласуется с экспериментом.

Надмолекулярные эффекты. В гетерогенных системах, когда полимер находится в конденсированном состоянии, кинетика П. п., а также характер продуктов реакции в значительной мере определяется морфологическими особенностями полимерного образца.

С увеличением степени упорядоченности *надмолекулярных структур* затрудняется доступ внешнего реагента к функциональным группам макромолекул и, соответственно, уменьшается скорость П. п. Так, при хлорировании полиэтилена в твердой фазе аморфные участки хлорируются быстрее, чем кристаллические, поэтому линейный полиэтилен превращается медленнее, чем разветвленный. Скорость окисления полиэтилена уменьшается при предварительной ориентации образцов. Напротив, увеличение доступности функциональных групп в результате мерсеризации приводит к ускорению П. п. целлюлозных волокон.

Естественно, что при одинаковой средней степени превращения продукт гетерогенной реакции будет значительно более неоднородным по составу, чем полученный в р-ре. Следовательно, эти продукты могут различаться по физич. и химич. свойствам, что и наблюдалось, напр., для образцов полиэтилена, хлорированных в р-ре и в суспензии.

Следует заметить, что обусловленная межмолекулярным взаимодействием склонность гибких макромолекул к агрегации в р-ре может сказаться и на кинетике П. п. в гомогенных условиях.

Рассмотренные выше факторы могут существенным образом влиять не только на кинетику П. п., но и на такие фундаментальные характеристики продуктов реакции, как распределение прореагировавших и непро-

реагировавших звеньев в цепи и композиционная неоднородность. Напр., сильные ускоряющие эффекты соседних групп должны приводить к блочному распределению звеньев и увеличению композиционной неоднородности полимера. Следует признать, что детальный механизм действия специфических для П. п. факторов, оказывающих столь существенное влияние на процесс, крайне слабо исследован как в экспериментальном, так и в теоретич. аспектах.

Количественное описание. Задача количественного описания П. п. с учетом всех присущих этим процессам особенностей является весьма сложной. Для построения общей теории П. п. необходимо изучить действие каждого из перечисленных выше факторов в отдельности. В 60-е годы XX в. была начата разработка теории эффекта соседних звеньев.

Рассматривается след. модель П. п. Звенья А превращаются в звенья В по необратимой реакции первого порядка (относительно А), и реакционная способность А зависит только от природы ближайших соседей. Пусть N_0, N_1, N_2 — доли А в центре триад ААА, ААВ (и ВАА) и ВАВ, а k_0, k_1, k_2 — соответствующие константы скорости. Задача теории — описать кинетику реакции, а также распределение звеньев в цепи и композиционную неоднородность продуктов П. п. как функции k_0, k_1, k_2 и времени (или степени превращения).

К и н е т и к а П. п. с эффектом соседа описывается ур-нием:

$$P\{A\} = e^{-k_2 t} \left[2(k_2 - k_1) e^{\frac{2(k_1 - k_0)}{k_0} t} \int e^{(k_2 - 2k_1)t} \times \right. \\ \times \exp \left\{ \frac{2(k_0 - k_1)}{k_0} e^{-k_0 t} \right\} dt + (2k_1 - k_0 - k_2) \times \\ \times e^{\frac{2(k_1 - k_0)}{k_0} t} \int e^{(k_2 - k_0 - 2k_1)t} \times \\ \left. \times \exp \left\{ \frac{2(k_1 - k_1)}{k_0} e^{-k_0 t} \right\} dt + C \right] \quad (1)$$

где $P\{A\}$ — доля А в полимере в момент времени t , C — константа интегрирования.

Распределение звеньев в цепи продуктов П. п. описывается в терминах вероятностей последовательностей из n звеньев $P\{A_i, V_{n-i}\}$ при любом заданном расположении i звеньев А и $(n - i)$ звеньев В на n местах последовательности. Точное решение задачи основано на том, что $P\{A_i, V_{n-i}\}$ можно выразить через вероятности последовательностей из одних А $P\{A_q\}$ и последовательностей из А и Х $P\{A_k, X_{m-k}\}$, где Х обозначает место, к-рое может занимать либо А, либо В. Напр., $P\{АВВ\} = (P\{АХА\} - P\{АХА_2\}) - (P\{А_3\} - P\{А_4\}) P\{А_q\}$ находят из ур-ния (1) при $q = 1$ и из ур-ния (2) при $q \geq 2$:

$$P\{A_q\} = e^{-qk_0 t} \exp \left\{ 2(k_0 - k_1) \left[t - \frac{1 - e^{-k_0 t}}{k_0} \right] \right\} \quad (2)$$

Сложнее найти вероятности $P\{A_k, X_{m-k}\}$. Для простейшей из них $P\{АХА\}$ приходится решать на ЭВМ систему из 4 дифференциальных ур-ний. С увеличением числа звеньев В в последовательности $\{A_i, V_{n-i}\}$ растет число необходимых для расчета вспомогательных вероятностей $P\{A_k, X_{m-k}\}$, соответственно возрастает число ур-ний и сложность решения. Поэтому предложены приближенные методы описания распределения звеньев, при этом степень приближения оценивалась путем сопоставления приближенных решений с точным.

Наилучшие результаты дает следующий метод. Последовательность $\{A_i, V_{n-i}\}$ разбивают на отрезки типа $\{A_q\}$ и $\{АВ_2A\}$. Вероятности $P\{A_q\}$ находят по

ур-нию (2), а вероятности $P\{AB_jA\}$ по ур-нию (3):

$$\frac{dP\{AB_jA\}}{d\tau} = \delta_{j,1} N_0 + 2(1 - \delta_{j,1}) P\{AB_{j-1}A\} k\gamma - \\ - 2P\{AB_jA\} [k\gamma + k'(1 - \gamma)] + \frac{k'(1 - \gamma)^2}{N^2} \times \\ \times \sum_{m=1}^{j-2} P\{AB_mA\} P\{AB_{j-m-1}A\} \quad (3)$$

Здесь $k = k_1/k_0$, $k' = k_2/k_0$, $\tau = k_0 t$, $\gamma = \frac{N_1/2}{N_2 + N_1/2}$, $\delta = 1$ при $j = 1$ и $\delta = 0$ при $j \neq 1$. N_0 , N_1 , N_2 и γ легко выражаются через $P\{A\}$, $P\{A_2\}$, $P\{A_3\}$ и, следовательно, рассчитываются по ур-ниям (1) и (2). Вероятности $P\{A_i\}$, $P\{B_{n-i}\}$ находят как произведение вероятностей $P\{A_i\}$ и $P\{AB_jA\}$.

В случае замедляющих эффектов соседних звеньев ($k_0 > k_1 > k_2$) хорошие результаты дают марковские приближения. В частности, используя марковское приближение первого порядка, $P\{A_i\}$, $P\{B_{n-i}\}$ можно представить как функцию двух независимых условных вероятностей P_{aa} — вероятность найти звено А справа от А, и P_{ba} — вероятность найти А справа от В. P_{aa} и P_{ba} легко отыскать, решив систему:

$$dP_{aa}/d\tau = P_{aa} [(k' - 2k) - P_{aa}(2 - P_{aa})(k' - 2k + 1)] \\ dP_{ba}/d\tau = P_{ba} \left\{ \frac{P_{aa}^2}{1 - P_{aa}} - k'(1 - P_{aa}) - \right. \\ \left. - P_{ba} \left[\frac{P_{aa}^2}{1 - P_{aa}} + 2kP_{aa} + k'(1 - P_{aa}) \right] \right\} \quad (4)$$

Для композиционной неоднородности продуктов П. п. строгого аналитич. решения пока не найдено. Аналогом точного решения могут служить результаты исследования композиционной неоднородности методом статистич. испытаний (метод Монте-Карло). На основании хорошего согласия с результатами метода Монте-Карло рекомендуется след. приближенный аналитич. метод расчета.

Предполагается, что композиционная неоднородность описывается функцией нормального распределения. Дисперсия этого распределения D_n рассчитывается — в одномарковском приближении — по ф-ле:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} D_n/n = \frac{(1 - P_{aa}) P_{ba} (1 - P_{ba} + P_{aa})}{(1 - P_{aa} + P_{ba})^3} \quad (5)$$

где n — длина отрезков, на к-рые разбивается бесконечная цепь при вычислении D_n . Следует подчеркнуть, что предположение о применимости соотношений марковской цепи первого порядка относится только к расчету D_n/n в заданный момент времени, вся же предыстория образца определяется истинными закономерностями П. п. с эффектом соседа. Поэтому P_{aa} и P_{ba} нельзя рассчитывать по ур-нию (4), для этого используют соотношения $P_{aa} = P\{A_2\}/P\{A\}$, $P_{ba} = (P\{A\} - P\{A_2\})/(1 - P\{A\})$, а $P\{A\}$ и $P\{A_2\}$ находят по ур-ниям (1) и (2).

Разработанные методы теоретич. описания П. п. с эффектом соседа можно использовать для установления механизма процесса, а также для расчета таких характеристик распределения звеньев и композиционной неоднородности продуктов реакции, к-рые не удается найти экспериментально.

Лит.: Химические реакции полимеров, под ред. Е. Фетеса, пер. с англ., т. 1—2, М., 1967; Моравец Г., Макромолекулы в растворе, пер. с англ., М., 1967, гл. 9; Платэ Н. А., Литманович А. Д., Высокомолекуляр. соед., А14, № 11, 2503 (1972); Litmanovich A. D. [a. o.], Units distribution in the products of the polymeranalogous reactions, в кн.: IUPAC Intern. Conference: Chemical Transformations of Polymers, в. 3, Bratislava, 1971, P.56. А. Д. Литманович, В. А. Агасандян.

ПОЛИМЕРБЕТОН (resin concrete, Plastbeton, béton de résine) — бетон на основе органич. высокомолекулярного связующего (вяжущего). Связующим в П. служат преимущественно термореактивные смолы. Разработан П. на основе фурановых (получаемых гл. обр. из фурурольно-ацетонового мономера — мономера ФА), фенольных, ненасыщенных полиэфирных, эпоксидных смол. Иногда для изготовления П. применяют термопластичные продукты, напр. кумароно-инденовые смолы. В качестве наполнителей (заполнителей) в П. вводят графитный или аддезитовый щебень, кварцевый песок и др. Размер частиц наполнителя составляет 0,1—40 мм, влажность — не более 5%. Соотношение в П. связующее : грубодисперсный наполнитель может изменяться в пределах от 1 : 3 до 1 : 20 (по массе). Если используют связующие, к-рые отверждаются кислотными отвердителями (напр., мономер ФА), содержащие карбонатов в наполнителях ограничивают (в пределах 0,5—1%), т. к. взаимодействие карбонатов с отвердителями обуславливает значительное газовыделение, приводящее к понижению плотности и прочности П. Содержание отвердителя в композиции составляет 2—30% от массы связующего.

Помимо грубодисперсных наполнителей, в композицию вводят 10—50% (от массы связующего) различных веществ, улучшающих технологич. свойства, а также эксплуатационные показатели П.: 1) тонкодисперсные наполнители (графит, сажу, фарфоровую муку, барит и др.), повышающие прочность, модуль упругости, а в нек-рых случаях и химстойкость П.; 2) пластификаторы (дибутилфталат, синтетич. каучуки), способствующие повышению эластичности изделий из П.; 3) растворители и разбавители (например, фурфурол в фурановые смолы, толуол или ацетон в эпоксидные смолы), повышающие пластичность композиции и облегчающие ее формование; 4) порообразователи и другие добавки.

Типичный состав композиции (в % по массе): щебень — 52, речной песок — 29, молотый кварц — 7, мономер ФА — 10, бензолсульфокислота — 2.

При изготовлении П. компоненты тщательно перемешивают в обычном лопатном или шнековом смесителе или в вибросмесителе (отвердители загружают в последнюю очередь). Процесс пожароопасен. Изделия из П. формируют методами свободного литья или виброформования. Композицию выдерживают в формах сначала 1 сут при 18—25 °С, а затем 10—30 ч при 80—120 °С до полного отверждения связующего. В тех случаях, когда композицию не подвергают термообработке, прочность изделий из П. повышается в течение 1—3 мес после их изготовления.

Свойства П. определяются типом и количеством связующего и наполнителя, а также степенью отверждения связующего. Прочность П. при сжатии, изгибе и растяжении находится в пределах 50—120, 12—40 и 6—20 Мн/м² соответственно (1 Мн/м² ≈ 10 кгс/см²), ударная вязкость — в пределах 10—20 кдж/м², или кгс·см/см². Ползучесть П. зависит в основном от типа связующего, степени его отверждения, а также от условий нагружения. При длительном действии нагрузки, не превышающей 50% от разрушающей, деформация образцов П. на основе мономера ФА прекращается через 240 сут нагружения. В интервале темп-р 20—70 °С образцы П. на основе эпоксидных смол характеризуются незатухающей ползучестью.

Теплостойкость П. на основе различных связующих следующая (в °С): фурановые смолы — 150—200, эпоксидные — 80—120, полиэфирные — 70—100, фенольные — 120—180. Температурный коэфф. линейного расширения П. в 2—6 раз превышает этот показатель для стали и обычного бетона; при повышении темп-ры от —40 до 60 °С он изменяется от 20·10⁻⁶ °С⁻¹ до 60·10⁻⁶ °С⁻¹. Теплопроводность П. на основе мономера

ФА меньше, чем у гранита и стали, соответственно в 10 и 100 раз. П. обладают высокой стойкостью к действию химич. реагентов (таблица).

Химическая стойкость полимербетона и обычного бетона в различных средах (по 10-балльной шкале)

Вид бетона	Кислоты	Оксидители	Щелочи	Соли	Растворители	Масла и нефтепродукты
Фурановый . . .	10	2	9	10	8	8
Эпоксидный . . .	9	3	8	10	6-7	9
Полиэфирный . . .	8-9	6-7	3-4	8-10	4-5	7-9
Фенольный . . .	9-10	3-4	5-7	10	7	8
На основе портландцемента . .	1	1	9	5	5-7	5-6

Водопоглощение плотного П. составляет 0,2—1,5% (за 30 сут). П. морозостоек: после 100 циклов замораживания и оттаивания масса фуранового П. уменьшается на 0,1—0,2%, а его прочность снижается лишь на 5—8% (заметное снижение прочности наблюдается после 300 циклов). П., особенно на основе полиэфирных и эпоксидных смол, обладают хорошей адгезией ко многим материалам; прочность связи при испытании П. на отрыв изменяется в пределах 2—10 Мн/м² (20—100 кгс/см²). Для П., содержащих связующие, к-рые отверждаются к-тами, характерна низкая адгезия к портландцементному бетону. Для повышения адгезии такой бетон перед нанесением на него П. кислотного отверждения покрывают кислотостойким материалом.

П. широко применяют для покрытия полов в производственных помещениях с агрессивными средами, покрытия мостов и дорог, подвергающихся воздействию интенсивных нагрузок, а также для декоративной отделки различных сооружений. Из П. изготовляют тубинги, шахтную крепь, трубы. Армированный металлом П. (сталеполимербетон) перспективен как высокопрочный материал, к-рый м. б. использован в конструкциях, контактирующих с агрессивными средами. Применение П. в строительных конструкциях ограничивается в нек-рых случаях его ползучестью при низких темп-рах и горючестью.

О свойствах бетонов, изготовляемых на основе композиций неорганических вяжущих веществ и органических высокомолекулярных связующих, см. *Полимерцемент*.

Лит.: Химически стойкие мастики, замазки и бетоны на основе терморезистивных смол, М., 1968; Соломатов В. И., Полимерцементные бетоны и пластбетоны, М., 1967; Синтетические смолы в строительстве, Киев, 1969; Скупин Л., Полимерные растворы и пластбетоны, пер. с чеш., М., 1967; Сталеполимербетонные строительные конструкции, М., 1972. Ю. С. Черкинский.

ПОЛИМЕРГОМОЛОГИ (polymer-homologues, Polymerhomologe, homologues polymères) — полимеры, макромолекулы к-рых построены из одинаковых звеньев и различаются только степенью полимеризации. Понятие о П. тесно связано с понятием *о молекулярно-массовом распределении* полимеров.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (addition polymerization, Polymerisation, polymérisation).

Содержание:

Терминология и классификация	883
Мономеры	884
Некоторые особые случаи	885
Кинетика	886
Механизм	889
Способы проведения	890
Заклучение	892

Терминология и классификация. Полимеризация — процесс получения высокомолекулярных веществ, при к-ром макромолекула образуется путем последовательного присоединения молекул одного или нескольких

низкомолекулярных веществ (мономеров) к растущему активному центру.

По числу участвующих в П. мономеров различают гомополимеризацию (один мономер) и сополимеризацию (два и более).

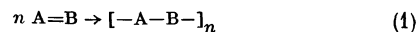
В зависимости от природы активного центра, ведущего цепь, и от механизма акта роста цепи различают: 1) радикальную П., в к-рой активным центром является свободный радикал, а акт роста является гомолитич. реакцией (см. *Радикальная полимеризация*) и 2) ионную П., при к-рой активные центры являются ионами или поляризованными молекулами, а раскрытие двойной связи (или цикла) происходит гетеролитически (см. *Ионная полимеризация*). Соответственно, растущие макромолекулы в радикальной П. представляют собой *макрорадикалы*, а в ионной — *макроионы*. В свою очередь, ионная П. подразделяется на анионную, если концевой атом растущей цепи несет полный или частичный отрицательный заряд, и катионную, если этот атом заряжен положительно (см. *Анионная полимеризация*, *Катионная полимеризация*).

Активные центры ионной П. редко являются свободными ионами; обычно в состав активного центра наряду с растущим концом цепи входит противоположно заряженный компонент (протвион). Во многих случаях протвион принимает непосредственное участие в актах роста цепи, образуя с присоединяющейся молекулой мономера координационный комплекс или циклич. переходное состояние. Такую П. наз. *координационно-ионной*. Благодаря регулирующему действию протвиона при координационно-ионной П. часто образуются *стереорегулярные полимеры*, т. е. полимеры с высокой степенью упорядоченности пространственного строения (см. *Координационно-ионная полимеризация*, *Стереоспецифическая полимеризация*).

До последнего времени два основных способа получения высокомолекулярных веществ — П. и *поликонденсация* — различали по их стехиометрии. К первому случаю относили процессы, в к-рых полимер был единственным продуктом реакции, а ко второму — процессы, сопровождающиеся выделением низкомолекулярных веществ (воды, аммиака и т. п.). Однако в результате интенсивных исследований механизма реакций синтеза высокомолекулярных соединений стало ясно, что принципиальное различие между П. и поликонденсацией лежит не в составе образующихся продуктов, а в механизме этих процессов. П. — особый тип ценных процессов, в к-ром развитие кинетики цепи сопровождается ростом материальной цепи макромолекулы, в то время как поликонденсация представляет собой совокупность бимолекулярных реакций, кинетически не связанных друг с другом. Поэтому, напр., реакции образования полимеров из диазосоединений или N-карбоксиянгидридов α -аминокислот являются полимеризацией, хотя они и сопровождаются выделением соответственно азота или двуокиси углерода (см. *Диазосоединений полимеризация*, *N-Карбоксиянгидридов α -аминокислот полимеризация*), а синтез полиуретанов из диизоцианатов и диолов — поликонденсацией, хотя в этом процессе и не выделяется никаких низкомолекулярных продуктов.

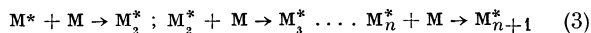
Мономеры. Подавляющее большинство мономеров принадлежит к одному из след. двух классов:

1. Мономеры, полимеризующиеся вследствие раскрытия кратных связей C=C, C \equiv C, C=O, C \equiv N и др. (олефины, диеновые и ацетиленовые углеводороды, алдегиды, нитрилы и др.). П. мономеров, принадлежащих к этому классу, может быть описана следующей общей схемой:



ния (см. *Радиационная полимеризация*), света (см. *Фотополимеризация*) или электрич. тока.

Рост цепи состоит из ряда многократно повторяющихся однотипных реакций присоединения молекул мономера (М) к активному центру (M*):



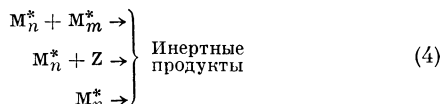
В результате роста цепи исходный низкомолекулярный активный центр вырастает в макромолекулу.

Реакция роста цепи в принципе является обратимой; наряду с присоединением мономера к активному центру (реакция 3) может происходить и его отщепление:

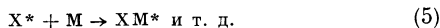
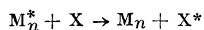


Поэтому в равновесии с активными центрами всегда остается нек-рое количество мономера. Равновесная концентрация мономера определяется термодинамич. характеристиками полимеризующейся системы и поэтому не зависит от механизма процесса (подробнее см. *Термодинамика полимеризации*).

Обрыв в цепи — это гибель активного центра в результате его реакции с другим активным центром, каким-либо посторонним веществом Z или вследствие мономолекулярной перестройки:



В результате передачи цепи активный центр с растущей макромолекулы переходит на какую-либо другую частицу X, начинающую рост новой макромолекулы:



В зависимости от того, какой из компонентов полимеризационной системы выступает в роли передатчика цепи, различают передачу цепи на мономер, растворитель, полимер и т. д. В нек-рых случаях при передаче цепи образуется устойчивое соединение, не присоединяющее к себе мономер. Такая реакция, кинетически эквивалентная обрыву, наз. и н г и б и р о в а н и е м, а вызывающее ее вещество — ингибитором (см. *Ингибирование полимеризации*). Реакции (4) и (5) ведут к прекращению роста макромолекулы, поэтому их иногда объединяют под общим названием реакции ограничения роста цепи.

В отсутствие передачи цепи длина кинетич. цепи процесса (т. е. число молекул мономера, прореагировавших с активным центром от момента его появления до гибели) равна длине молекулярной цепи (т. е. числу звеньев в образующейся макромолекуле). При наличии реакции передачи длина кинетич. цепи превышает длину молекулярной. Иными словами, каждый акт иницирования приводит к образованию одной макромолекулы (если нет передачи цепи) или нескольких (если такие реакции есть).

Элементарные акты П. могут, в свою очередь, состоять из нескольких простых реакций. Химизм элементарных актов в конкретной полимеризующейся системе определяется природой ее компонентов и условиями проведения процесса.

В ряде реальных полимеризационных систем процесс состоит только из стадий иницирования и роста цепи (наличие этих двух стадий обязательно для всех процессов полимеризации). В таких системах рост макромолекулы продолжается в течение всего процесса и возобновляется при введении новых порций мономера (см. *Живущие полимеры*). Предельные размеры образующихся в таких системах макромолекул определя-

ются в конечном счете количеством вступившего в реакцию мономера, приходящимся на одну растущую макромолекулу.

В других случаях процесс включает также различные реакции обрыва и передачи цепи. В этих системах время роста каждой отдельной макромолекулы, как правило, значительно меньше продолжительности процесса в целом, и размер макромолекулы (ее степень полимеризации \bar{P}) определяется отношением скорости роста цепи v_p к сумме скоростей всех процессов ограничения роста цепи, т. е. обрыва $v_{обр}$ и передачи $v_{пер}$:

$$\bar{P} = \frac{v_p}{v_{обр} + v_{пер}} \quad (6)$$

Т. о., вводя в систему передатчики цепи, можно по желанию снижать молекулярную массу полимера (см. *Регуляторы молекулярной массы*). Если в системе присутствуют эффективные передатчики цепи в больших количествах, то образуются только низкомолекулярные вещества; в этом случае процесс называется *теломеризацией*.

Поскольку в реакцию обрыва или передачи цепи может с некоторой вероятностью вступить растущий активный центр любой длины, степень полимеризации и мол. масса полимера являются статистич. величинами. Характер распределения макромолекул по размерам определяется механизмом процесса и в принципе м. б. вычислен, если известна кинетич. схема процесса (см. *Молекулярно-массовое распределение*).

Кинетич. ур-ния П., т. е. ур-ния, связывающие скорость процесса с концентрациями основных компонентов, могут принимать самый разнообразный вид в зависимости от механизма конкретных процессов. Но общий принцип их вывода во всех случаях одинаков и основан на небольшом числе упрощающих допущений. Важнейшим из них является предположение, что реакционная способность растущих полимерных цепей не зависит от их длины, если последняя превышает нек-рый предел (3—4 звена). Обоснованность такого предположения для реакции роста цепи подтверждается тем, что практически во всех экспериментально исследованных случаях для кинетич. описания П. достаточно учесть влияние последнего или, в немногих случаях, предпоследнего звена растущей цепи. Что касается обрыва цепи, то зависимость его скорости от длины растущей макромолекулы в определенных условиях (напр., в высоковязких средах) представляется более вероятной, однако в большинстве случаев этой зависимостью пренебрегают.

При образовании достаточно больших макромолекул скорость П., т. е. скорость расходования мономера, равна скорости роста цепи. Таким образом:

$$-\frac{dM}{dt} = k_p n [M] \quad (7)$$

где n — число растущих цепей, $[M]$ — текущая концентрация мономера, k_p — константа скорости роста цепи.

Для простейшего случая живущих полимеров, где скорость иницирования равна или выше скорости роста цепи, а реакции обрыва отсутствуют, концентрация растущих макромолекул n равна исходной концентрации инициатора I_0 , т. е.:

$$-\frac{dM}{dt} = k_p I_0 [M] \quad (8)$$

(поэтому системы с живущими полимерами наиболее удобны для экспериментального определения k_p , см. *Анионная полимеризация*).

В других случаях, когда время жизни растущих цепей мало по сравнению с общим временем развития процесса, для исключения величины n из ур-ния (7) используют т. наз. п р и н ц и п с т а ц и о н а р -

ности, т. е. считают, что концентрация растущих цепей не изменяется во времени или, что то же, что скорости иницирования и обрыва цепей равны:

$$\frac{dn}{dt} = v_{\text{ин}} - v_{\text{обр}} = 0 \quad (9)$$

Очевидно, что принцип стационарности применим лишь для такой фазы реакции, в к-рой скорость изменения концентрации активных центров мала по сравнению со скоростями их образования и исчезновения. Для неустановившихся процессов, в к-рых происходит быстрое нарастание или спад концентрации активных центров, он неприменим.

Использование принципа стационарности для случая бимолекулярного обрыва ($v_{\text{обр}} = k_0 n^2$) дает:

$$n = \left(\frac{v_{\text{ин}}}{k_0} \right)^{1/2} \quad (10)$$

$$-\frac{dM}{dt} = k_p \left(\frac{v_{\text{ин}}}{k_0} \right)^{1/2} [M]$$

Для мономолекулярного обрыва ($v_{\text{обр}} = k_0 n$):

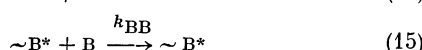
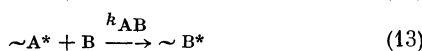
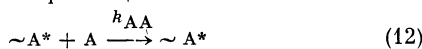
$$n = \frac{v_{\text{ин}}}{k_0} \quad (11)$$

$$-\frac{dM}{dt} = k_p \frac{v_{\text{ин}}}{k_0} [M]$$

В свою очередь, $v_{\text{ин}}$ зависит от концентрации иницирующего агента (часто пропорциональна ей), а также может зависеть от концентрации мономера и т. д.

Ур-ния типа (10) и (11) удобнее всего применять к начальной стадии процесса, когда все входящие в них величины, в том числе и концентрацию мономера, можно считать постоянными. Однако, поскольку при их выводе не вводились никакие ограничения (кроме предположений о независимости k_p и k_0 от длины цепи, принципа стационарности и вида обрыва), эти ур-ния универсальны и их применимость не зависит от конкретного механизма процесса, глубины полимеризации и др. факторов до тех пор, пока указанные предположения остаются справедливыми. Однако следует учесть, что входящие в ур-ния (10) и (11) величины ($v_{\text{ин}}$, k_0 , k_p) могут сами зависеть, напр., от глубины превращения, и поэтому применение этих ур-ний с начальными значениями констант для глубокой П. может приводить к ошибочным заключениям.

В случае сополимеризации кинетич. схема усложняется, т. к. увеличивается число возможных актов иницирования, роста и обрыва цепи. Напр., при сополимеризации двух мономеров А и В надо учитывать по меньшей мере 4 акта роста цепи:



(A^* и B^* — активные центры, соответствующие мономерам А и В).

Обработка кинетич. схемы сополимеризации производится с помощью тех же методов, что и гомополимеризации. В случае сополимеризации наряду с кинетич. ур-ниями можно вывести и ур-ния, связывающие состав образующегося сополимера с концентрациями мономеров в системе.

Механизм. Суммарная скорость ионной П., особенно при комнатной и более низких темп-рах, часто бывает выше скорости радикальной П. того же мономера. Это связано прежде всего с тем, что стационарная концент-

рация активных центров в ионных системах, как правило, значительно выше, чем в радикальных. Сравнить же реакционную способность макрорадикалов и ионных активных центров трудно. Дело в том, что в большинстве ионных систем в актах роста цепи одновременно участвует несколько форм активных центров с различной реакционной способностью (полярные молекулы, ионные пары, свободные ионы), поэтому наблюдаемое значение константы скорости роста k_p , полученное, напр., из ур-ния (8), часто оказывается усредненной величиной, зависящей, в частности, от концентрации активных центров.

Определение истинных величин k_p для индивидуальных активных центров возможно лишь при сочетании кинетич. методов с определением числа различных форм активных центров с помощью независимых физико-химич. измерений, что проделано лишь в единичных случаях. Поэтому, несмотря на большое число работ по ионной П., количественно она изучена значительно меньше, чем радикальная.

Наибольший интерес, естественно, представляет сравнение активности радикалов и свободных ионов. В тех, к сожалению пока еще единичных, случаях, когда удалось оценить реакционную способность свободных макроионов, они оказались значительно более активными, чем радикалы (табл. 1).

Таблица 1. Константы скорости роста цепи на свободных радикалах и макроионах

Мономер	Тип активного центра	Условия полимеризации	k_p , л/(сек·моль)
Стирол	Радикал	В массе, 25 °С	52
То же	Анион	В тетрагидрофуране, 25 °С	$6,5 \cdot 10^4 - 1,3 \cdot 10^6$
»	Катион	В массе, 15 °С	$3,5 \cdot 10^{6*}$
α-Метилстирол	Анион	В тетрагидрофуране, 25 °С	830
То же	Катион	В массе, 25 °С	$3,0 \cdot 10^{6*}$

* Радиационная П., оценочные данные.

Установление механизма процесса, особенно при исследовании новых катализаторов или новых мономеров, часто представляет собой трудную задачу. В специальной литературе можно встретить ряд рекомендаций по этому поводу, включающих как общие соображения (рассмотрение химич. природы инициатора и мономера, влияние среды), так и конкретные «рецепты» (напр., порядок реакции по инициатору, состав сополимеров, образующихся из нек-рых пар мономеров); иногда указывают «индикаторные» момеры, якобы способные полимеризоваться только по одному механизму или по разным механизмам образующие полимеры разной структуры и т. д.

Однако ни одна из подобных проб не является и не м. б. однозначной. В лучшем случае они могут служить более или менее полезными рабочими инструментами, в худшем — при некритич. применении — привести к серьезным ошибкам. В частности, надо иметь в виду, что большинство мономеров (если их П. термодинамически разрешена) способно к П. по любому механизму, и если мономер считается неспособным к П. по какому-либо механизму, то это м. б. следствием лишь отсутствия подходящих инициаторов. Поэтому надежные выводы можно сделать лишь на основании всестороннего изучения процесса, включающего как исследование кинетики и свойств полимеров, так и физико-химич. исследование механизма процесса и природы активных центров.

Способы проведения. П. м. б. осуществлена различными способами, различающимися по агрегатному состоянию полимеризуемой системы. Выбор способа про-

ведения П. определяется задачами, к-рые ставятся при осуществлении процесса, требованиями, предъявляемыми к получаемому продукту, природой компонентов полимеризационной системы, технологич. требованиями и т. д. (табл. 2).

Таблица 2. Промышленные способы получения полимеров

Полимер	Способ полимеризации			
	В мас-се	В рас-творе *	Эмульсионная	Суспензионная
Полиэтилен	+	+		
Полипропилен		+		
Сополимер этилена с пропиленом		+		
Полистирол	+		+	+
Поливинилхлорид				+
Полибутадиен	+	+		
Полиизопрен		+		
Бутадиен-стирольные сополимеры		+	+	
Сополимеры бутадиена с акрилонитрилом			+	
Полимер АБС (акрилонитрил-бутадиен-стирол)			+	
Полиизобутилен		+		
Фторопласты			+	
Полиакрилаты	+	+		
Полиацетали	+			
Поливинилацетат			+	

* Включая гетерогенную полимеризацию.

Простейшим случаем является П. жидкого мономера в отсутствие растворителя (*полимеризация в массе*). Если реакцию доводят до полного превращения мономера, то полимер получают в виде монолитного блока, имеющего форму сосуда, в к-рый был залит мономер. Преимуществами этого способа являются возможность использования блоков полимера без последующей переработки и отсутствие стадии отделения от растворителя. Основным недостатком — сложность отвода выделяющегося при реакции тепла, особенно при высокой вязкости системы.

Другой распространенный способ гомогенной жидкофазной П. — *полимеризация в растворе*. В этом случае проблема теплоотвода по сравнению с полимеризацией в массе решается относительно легко. Для нек-рых целей (при получении клеев, лаков, связующих для слоистых пластиков) полученный р-р полимера можно использовать непосредственно, для других — требуется выделить полимер и освободить его от растворителя, что является одним из основных технологич. недостатков этого процесса. П. в массе и в р-ре можно осуществлять под действием инициаторов как радикальной, так и ионной природы.

Технически важным видоизменением предыдущего способа является *гетерогенная полимеризация* растворенного мономера под действием различных диспергированных или гранулированных твердых катализаторов. При этом образующийся полимер может либо находиться в растворе, либо осаждаться на частицах катализатора. Основные преимущества этого способа те же, что и предыдущего; к числу недостатков прибавляется необходимость удаления из полимера остатков катализатора.

В связи с тем, что наиболее дешевым и распространенным растворителем является вода, большое промышленное распространение получила П. в водных эмульсиях и суспензиях. В первом случае мономер диспергируют в воде в присутствии диспергирующих веществ (эмульгаторов), а для иницирования используют обычно водорастворимые инициаторы (чаще всего — окислительно-восстановительные системы, эффективные при низких темп-рах). *Эмульсионная полимеризация*, в механизме к-рой существенная роль принадлежит адсорбционным слоям эмульгатора на по-

верхности мономер-полимерных частиц, отличается рядом специфич. особенностей. В частности, этот процесс позволяет осуществлять П. с высокой скоростью при низких темп-рах и, кроме того, получать продукт большой мол. массы.

При *суспензионной полимеризации* мономер диспергируют в виде капель размером 1 мм—1 мкм и полимеризуют под действием растворимого в мономере инициатора; процесс, протекающий в каждой отдельной капле, можно рассматривать как П. в массе.

При эмульсионной П. полимер получается в виде латекса, при суспензионной — в виде крошки. Недостатками обоих процессов являются образование больших количеств сильно загрязненных сточных вод, а также необходимость удаления из полимера эмульгаторов и стабилизаторов. Процессы эмульсионной и суспензионной П., связанные с применением воды, наиболее характерны для радикальных процессов. В связи с быстрым развитием ионной и координационно-ионной П., позволяющей в ряде случаев получать из тех же мономеров полимеры с более регулярной структурой и с более высокими эксплуатационными качествами, намечается тенденция к замене эмульсионных процессов ионной полимеризацией в р-ре. С другой стороны, появляются ионные каталитич. системы, напр., катализаторы на основе металлов VIII группы, способные инициировать П. в водных средах.

Интенсивно исследуется *твердофазная полимеризация*, при к-рой охлажденные ниже темп-ры плавления мономеры или их р-ры полимеризуют под действием ионизирующего излучения. При твердофазном процессе в ряде случаев образуются полимеры с лучшими свойствами, чем при полимеризации в р-ре или расплаве (с более регулярной структурой, более высокой мол. массой и т. п.); этот процесс, по-видимому, может получить технич. применение для П. мономеров, являющихся при комнатной темп-ре твердыми веществами.

Наконец, необходимо упомянуть еще о т. наз. *газофазной полимеризации*. Очевидно, что осуществление П. целиком в газовой фазе практически невозможно, т. к. из-за ничтожно малой растворимости полимера в парах своего мономера растущие цепи уже при достижении относительно небольших размеров выпадают в виде твердой фазы. Газофазной П. обычно называют процессы, в к-рых мономер находится в газообразном состоянии. Иницирование может происходить либо в газовой фазе (под действием γ -излучения или паробразного инициатора), либо на поверхности твердого катализатора. Сама же П. (рост цепи) происходит на поверхности или в объеме твердой фазы полимера.

Заключение. Явление полимеризации было открыто еще в середине XIX в., практически одновременно с выделением первых способов к П. мономером (стирола, изопрена, метакриловой кислоты и др.). Однако сущность П. как процесса образования истинных химических связей между молекулами мономера была понята лишь в 20—30-х гг. XX в., когда установились правильные представления о природе высокомолекулярных веществ.

На долю полимеров, получаемых методом полимеризации, сейчас приходится около $\frac{3}{4}$ общего мирового выпуска полимеров. Поэтому не удивительно, что преем-ств полимеризационных процессов составляет сейчас одну из наиболее мощных и, вероятно, наиболее быстро растущую отрасль промышленности органического синтеза.

До середины 50-х гг. XX в. господствующее место в пром-сти занимали радикальные процессы. Ионные процессы (получение полибутадиена под действием натрия, синтез бутылкаучука) были единичными исключениями и, казалось, не имели большой перспективы. Однако после открытия новых высокоэффективных стереоспецифич. катализаторов началось широкое

внедрение в пром-сть ионных и координационно-ионных процессов, характеризующихся более высокой производительностью, высокой стереорегулирующей способностью и позволяющих более гибко контролировать свойства получаемых продуктов. В настоящее время полимеры, получаемые методами координационно-ионной полимеризации (полиэтилен высокой плотности, полипропилен и их сополимеры, стереорегулярные полиизопрен и полибутадиен и т. д.), составляют 10—15% от общей массы полимеризационных материалов, причем уд. вес ионных процессов в выпуске полимеров непрерывно возрастает.

Лит.: Багдасарьян Х. С., Теория радикальной полимеризации, 2 изд., М., 1966; Бреслер С. Е., Ерусалимский И. Б., Л., Физика и химия макромолекул, М.—Л., 1965; Френкель С. Я., Введение в статистическую теорию полимеризации, М.—Л., 1965; Гейлорд Н., Марк Г. Ф., Линейные и стереорегулярные полимеры, пер. с англ., М., 1962; Катионная полимеризация, под ред. П. Пеша, пер. с англ., М., 1966; Химия и технология полимеров, пер. с нем., т. 1, т. 2, ч. 1—2, М.—Л., 1965; Шварц М., Анионная полимеризация, пер. с англ., М., 1971; Оудиан Дж., Основы химии полимеров, пер. с англ., М., 1974; Encyclopedia of polymer science and technology, v. 1—15, N. Y., 1964—71.

А. А. Арест-Якубович.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В МАССЕ, полимеризация в блоке (mass polymerization, Massenpolymerisation, polymérisation en masse).

Содержание:

Особенности кинетики процесса	893
Расчет вязкости системы	894
Аппаратурное оформление процесса	895
Выбор типа реактора и режима процесса	897
Технологический расчет реактора	898
Математическое моделирование процесса	900
Преимущества и недостатки метода	901

Полимеризация в массе — способ проведения полимеризации, при котором исходный мономер находится в жидкой фазе в неразвешенном виде. Механизм П. в м. может быть различным — радикальным, ионным или координационно-ионным в зависимости от природы возбuditеля процесса и мономера. Реакционная система м. б. гомогенной (полимер растворим в мономере, в конце процесса система представляет собой конц. р-р или расплав); гетерогенной (полимер образует отдельную жидкую или твердую фазу). Помимо мономера и возбuditеля полимеризации, система может включать различные добавки, регуляторы и стабилизаторы. Обычно в результате П. в м. образуются продукты линейной или разветвленной структуры. Образование трехмерных (сшитых) структур при полимеризации многофункциональных мономеров и олигомеров (см. также *Трехмерная полимеризация*) часто рассматривают как особый тип полимеризационного процесса. Однако по основным кинетич. закономерностям его следует отнести к П. в м.

Особенности кинетики процесса

П. в м. получила широкое распространение в пром-сти, где в большинстве случаев процесс ведут до глубоких степеней превращения мономера. Для П. в м. характерна аномальная зависимость скорости процесса и мол. массы полимера от глубины превращения мономера. Это явление в радикальной полимеризации получило название *гель-эффект*. Оно в различной степени присуще всем мономерам и в наибольшей степени тем, к-рые являются «плохими» (в термодинамич. смысле) растворителями для полимера или вообще не растворяют его. Изменение кинетич. констант полимеризации обусловлено значительным увеличением в ходе процесса вязкости среды из-за накопления полимера и диффузионных затруднений перемещению активных центров и молекул мономера. Вязкость большинства жидких мономеров составляет 0,005—0,010 н.сек/м² (0,05—0,10 пз), вязкость конц. р-ров и расплавов полимера в условиях П. в м. может достигать 10³—

10⁵ н.сек/м² (10⁴—10⁶ пз). Столь значительное изменение свойств среды оказывает заметное влияние на условия массообмена и теплопередачи при П. в м.

Отклонение кинетики процесса радикальной полимеризации от «нормальной» зависит от темп-ры и обычно уменьшается с увеличением последней, однако во всех случаях гель-эффект необходимо учитывать при кинетич. расчетах с самого начала процесса. Наиболее чувствительными к изменению вязкости системы являются константа скорости реакции обрыва цепи ($k_{об}$) соединением и диспропорционированием радикалов и эффективность иницирования f (см. *Клетки эффект*). Экспериментально установлено, что $k_{об}$ при глубоких степенях превращения для нек-рых систем может уменьшаться в 100 раз, а эффективная энергия активации обрыва цепи возрастать с 8,4 до 50,4 кдж/моль (с 2 до 12 ккал/моль). Значение f в ряде изученных систем (включая образование сшитых структур) уменьшалось в 3—10 раз.

Предельная глубина превращения мономера определяется природой и концентрацией возбuditеля процесса, темп-рой и структурой образующегося продукта. Если темп-ра близка к темп-ре стеклования полимера, П. в м. затормаживается при относительно низких глубинах превращения.

Для кинетич. описания П. в м. в реальных реакторах необходимо для каждой конкретной системы определить константы скорости элементарных актов полимеризации (иницирования, роста, передачи и обрыва цепи) и установить корреляцию вязкости системы и глубины превращения мономера при расчетных темп-рах процесса. Для упрощения часто принимают, что константы скорости роста k_p и передачи цепи на мономер $k_{ц}$ не зависят от вязкости. Тогда значения $k_{об}$ и f можно определить по данным о скорости полимеризации и среднечисловой степени полимеризации при данной глубине превращения. На примере полимеризации стирола в массе при вязкости до 10 н.сек/м² (100 пз) показано, что данный метод дает хорошее совпадение с экспериментом при расчете молекулярно-массового распределения (ММР) полимера. Для исследования кинетики П. в м. используют dilatометры (для гомогенных систем) или гравиметрич. метод (для гетерогенных).

Расчет вязкости системы

Вязкость р-ров и расплавов полимеров сложным образом зависит от ММР и концентрации полимера. Поэтому для каждой конкретной системы необходимо экспериментально исследовать эту зависимость в изучаемом диапазоне темп-р. Нек-рые эмпирич. зависимости этого типа приводятся в литературе.

Для ньютоновского течения р-ров и расплавов (при малых напряжениях и скоростях сдвига) теория предсказывает зависимость вязкости только от среднemasовой мол. массы \bar{M}_w и от концентрации C полимера:

$$\eta_1 = K \bar{M}_w^{3,5} C^{4,8-5,0}$$

где η — вязкость в пз (1 пз = 0,1 н.сек/м²), K — константа, зависящая от природы системы и от темп-ры. Эта зависимость применима при значениях \bar{M}_w и C больше нек-рых критических.

При синтезе полимеров методом П. в м. в промышленных условиях обычно вязкость р-ров и расплавов зависит от скорости сдвига (неньютоновское течение при больших скоростях и напряжениях сдвига). В этом случае эффективная (неньютоновская) вязкость сложным образом зависит от ММР и концентрации и не м. б. рассчитана теоретически.

Связь между вязкостью и темп-рой выражается экспоненциальным законом

$$\eta \sim \exp \frac{E_a}{RT}$$

где E_a — энергия активации вязкого течения. Эта величина сложным образом зависит от концентрации полимера, ММР и скорости сдвига. Она постоянна в узком интервале темп-р и может колебаться от 21 до 125 кДж/моль (от 5 до 30 ккал/моль).

Для гетерогенных систем эффективная вязкость суспензии η_c в $\text{н}\cdot\text{сек/м}^2$ (нз) м. б. определена по ур-нию:

$$\eta_c = \eta_{\text{ж}} \frac{1}{(1 - C_{\text{об}})^a}$$

где $\eta_{\text{ж}}$ — вязкость жидкого мономера в $\text{н}\cdot\text{сек/м}^2$ (нз), $C_{\text{об}}$ — объемная доля твердой фазы, a — эмпирич. коэффициент, зависящий от формы частиц полимера (для сферических частиц его значение минимально и составляет 2,5).

Аппаратурное оформление процесса

В лабораторной практике П. в м. обычно проводят в ампулах или (при небольших значениях вязкости) в аппаратах с мешалкой. Если реакционная система гомогенна, полимер выделяют, добавляя осадитель.

Реакторные устройства, используемые для проведения П. в м. в пром-сти, можно разделить на 4 основные группы:

1. Реакторы смешения (или каскад проточных реакторов этого типа) — разнообразные по конструкции вертикальные и горизонтальные емкостные аппараты, оборудованные различными перемешивающими устройствами (лопастными, турбинными, ленточными, дисковыми мешалками и др.), рассчитанными на высоковязкие среды. Единичный реактор может работать в периодич. или непрерывном режиме. Теплообмен в аппаратах этого типа осуществляется через рубашку и (или) внутренние змеевики, полости в мешалке, где циркулирует теплоноситель.

При увеличении размеров реактора отношение его поверхности к объему уменьшается, что создает дополнительные трудности для отвода тепла. В некоторых случаях для увеличения теплообмена и сохранения теплового баланса процесса полимеризацию ведут при кипении мономера, регулируя соответствующим образом давление (разрежение) в аппарате. Избыточное тепло реакции расходуется на испарение части мономера, к-рый затем может возвращаться в цикл. Подобный прием используют, напр., при получении ударопрочного полистирола.

Интервал давлений, применяемых при П. в м., — от вакуума 0,05—0,02 Мн/м^2 (0,5—0,2 кгс/см^2) при полимеризации стирола с частичным испарением мономера до 200—270 Мн/м^2 (2000—2700 кгс/см^2) при полимеризации этилена по радикальному механизму в конденсированной фазе. Последний процесс иногда рассматривают как газофазную полимеризацию, однако правильнее ее отнести к П. в м. При давлениях выше 180 Мн/м^2 (1800 кгс/см^2) реакционная масса представляет собой гомогенную среду, плотность этилена в этих условиях ок. 0,5 г/см^3 .

В реакторах смешения получают продукт относительно однородного состава и поддерживают темп-рный режим, близкий к изотермическому, на каждой ступени каскада. Применение аппаратов этого типа ограничено верхним пределом вязкости 10 — 10^2 $\text{н}\cdot\text{сек/м}^2$ (10^2 — 10^3 нз).

2. Реакторы вытеснения — аппараты трубчатого и колонного типов, шнековые устройства. Теплообмен осуществляется через рубашку, в колоннах — с помощью встроенных поверхностей. Характерно наличие градиента темп-р и концентраций по длине реактора. По сравнению с единичным реактором смешения здесь достигают более высоких степеней превращения мономера.

3. Комбинированные установки, включающие последовательно соединенные реакторы

первого и второго типов. В этом случае удается обеспечить наиболее гибкое управление процессом, что особенно важно при получении различных марок продуктов путем регулирования режима синтеза.

4. Полимеризационные формы. К этому типу относятся различные периодические и непрерывно действующие устройства, в к-рых не происходит перемешивания реагентов и продукт получается непосредственно в виде готового изделия (см., напр., *Органическое стекло*). Стадии окончательного формования (дополимеризации) часто предшествует получение жидкого форполимера в реакторе периодич. действия с мешалкой. При получении покрытий из олигоэфиракрилатов полимеризация в тонком слое ведется непрерывно с высокой скоростью при использовании, напр., фотоиницирования.

При проведении П. в м. технологи сталкиваются с рядом трудностей. Напр., большие затруднения вызывает образование пленки полимера на поверхности аппаратуры, что приводит к резкому снижению коэфф. теплоотдачи. Для каждой конкретной системы задача решается эмпирич. путем за счет подбора материала реактора или специального покрытия, поверхности аппаратуры (полимеризация винилхлорида), применения пульсирующего режима давления (полимеризация этилена в трубчатом реакторе), использования специальных перемешивающих устройств для непрерывного удаления пленки со стенок.

Важная технич. задача — удаление незаполимеризованного мономера из суспензии или расплава полимера. Относительно просто эта задача решается в тех случаях, когда полимеризация ведется при высоком давлении (полиэтилен). Благодаря резкому снижению давления в разделителе и газообразному состоянию мономера при обычных условиях он полностью испаряется из расплава полимера. В других процессах для удаления мономера используют специальные устройства (шнеки, вакуум-камеры), работающие под вакуумом.

Упругость паров мономера над конц. р-ром полимера заметно понижается с ростом концентрации полимера согласно зависимости:

$$P/P_0 = f(C_M)$$

где P_0 — давление паров чистого мономера; P — давление паров над р-ром, C_M — концентрация мономера. Для каждой конкретной системы эта зависимость определяется эмпирически. Напр., для р-ра стирола в полистироле она имеет вид:

$$\frac{P}{P_0} = \exp [\ln C_M + (1 - C_M) + \alpha(1 - C_M)^2]$$

где $\alpha = 0,4$. Используя зависимости подобного типа, можно рассчитать темп-ру и вакуум, необходимые для достижения требуемой очистки полимера от мономера.

Удаление мономера в реальных условиях затруднено из-за низкой интенсивности теплообмена и большого диффузионного сопротивления расплава полимера. В производствах среднегонажного масштаба (сополимеры стирола, поливинилхлорид, полиформальдегид) для этой цели широко применяют вакуум-экструдеры. Для расчета параметров подобного процесса предложена ф-ла:

$$C_M = C_{M_0} \exp \left(- \frac{kt}{w} \right)$$

где C_{M_0} — начальное содержание мономера в расплаве полимера, C_M — конечное содержание мономера, $w = (t - l) \cos \varphi$, t — время пребывания материала в шнеке, l — толщина слоя полимера, w — ширина канала, φ — угол подъема винтовой линии канала.

В крупнотоннажных производствах применяют специальные вакуум-камеры, где массообмен осущест-

вляется в тонком слое полимерного расплава, пропускаемого под давлением через трубки или пластины и попадающего затем в расширительную камеру.

Выбор типа реактора и режима процесса

Подходящий реактор и режим процесса (периодический или непрерывный) выбирают в результате совместного рассмотрения след. вопросов: а) влияние параметров процесса (скорости потоков, распределения времен пребывания, градиента темп-р и концентраций реагентов, давления) на кинетику полимеризации и характеристику продукта в реакторах различного типа; б) условия регулирования параметров процесса в реакторах различного типа с учетом физич. и теплофизич. свойств среды; в) сравнение экономич. показателей процесса.

Переход от периодич. режима полимеризации к непрерывному связан с изменением ММР продукта и нек-рым уменьшением степени превращения мономера, а также с усложнением аппаратуры. Однако непрерывный процесс позволяет получать продукты более однородные по свойствам, применять эффективные методы автоматизации и контроля, повышать производительность при тех же объемах реакторов. Поэтому для реакторов первых 3 типов (см. выше) явно наметилась тенденция к переходу на непрерывные режимы и созданию высокопроизводительных, полностью автоматизированных агрегатов большой мощности.

Сложность выбора оптимального типа реактора связана со многими причинами: недостаточным знанием макрокинетики процессов, допустимостью изменений свойств продуктов в достаточно широком диапазоне, недостатком данных по связи структуры полимеров с их свойствами. Это приводит к тому, что для каждого конкретного процесса существует несколько вариантов аппаратного оформления, обеспечивающих примерно равный экономич. эффект при сопоставимом качестве продуктов.

Так, в производстве полиэтилена при высоком давлении используют трубчатые реакторы и автоклавы с мешалками (см. *Этилена полимеры*). В первом случае большая длительность пребывания реакционной массы в аппарате, наличие градиента темп-р по длине реактора и большая поверхность теплообмена обеспечивают увеличение степени конверсии мономера при более широком ММР продукта. Во втором случае теплосъем через стенку практически равен нулю, и реактор работает в автотермич. режиме с очень малыми временами удерживания реакционной массы. Стационарность достигается вследствие непрерывного подвода холодного этилена. Благодаря малому градиенту темп-р и концентраций получают продукт с более узким ММР. Однако свойства продуктов, получаемых в обоих случаях, достаточно близки друг к другу (за счет преобладающего влияния разветвленности макромолекул и плотности, к-рые мало зависят от типа реактора, на технологич. и физико-химич. свойства полиэтилена по сравнению с влиянием ММР).

Сказанное выше справедливо и применительно к процессам получения полистирола и сополимеров стирола методом П. в м., где применяют каскад реакторов смешения или комбинированный процесс в неизотермич. условиях (с контролируемым или адиабатич. подъемом темп-ры на завершающей стадии процесса). Из анализа кинетики следует, что при непрерывном режиме полимеризации в каскаде реакторов со ступенчатым подъемом темп-ры на каждой ступени каскада будет получаться продукт с мультимодальным ММР. Более плавное изменение температуры в реакторах колонного типа приводит к получению продуктов с относительно широким унимодальным ММР (см. также *Стирола полимеры*). Оба типа продуктов достаточно близки друг к другу по технологическим и физико-химическим

свойствам, что оправдывает параллельное развитие обоих типов процесса.

Применение периодич. режимов при полимеризации в форме обусловлено необходимостью получать твердые продукты с конечной глубиной превращения, близкой к 100%. Этого достигают за счет относительно большого времени полимеризации. Однако, если необходимо получить продукт в виде тонкого слоя (покрытия), то процесс удается осуществить непрерывно и с высокой скоростью. Так, фотоиницированная полимеризация акрилатов с образованием сшитого полимера протекает за несколько сек.

Технологический расчет реактора

Технологич. расчет реактора для П. в м. включает составление материального и теплового балансов, расчет молекулярной структуры продукта на основании кинетич. данных, а также расчет нек-рых специфич. технологич. параметров процесса (величины частиц полимера, уд. поверхности, скорости налипания пленки полимера на стенки аппаратуры и др.).

Объем, конечная глубина превращения мономера и производительность реактора рассчитываются по кинетич. данным (на основании установленных зависимостей скорости реакции от концентрации реагентов и темп-ры). Оптимальная глубина превращения мономера зависит от кинетич. констант процесса, теплоты полимеризации, теплофизич. и гидродинамич. свойств среды, а также от экономич. факторов. При ионной полимеризации и сополимеризации гетероциклов методом П. в м. (капролактам, триоксан с окисью этилена или с диоксоланом) низкие теплоты полимеризации и высокие скорости процесса позволяют вести реакцию почти до 100%-ной конверсии. В то же время при полимеризации этилена тепловой эффект и скорость реакции столь велики, а возможности теплоотвода при высоком давлении столь ограничены, что глубина превращения мономера за один проход этилена через реактор не превышает 12—20%.

При разработке технологии полимеризации и сополимеризации стирола долгое время стремились достигнуть глубины конверсии, близкой к 100%, т. к. в этом случае необходимо получать продукты с предельно низким содержанием мономера. Увеличение продолжительности процесса на последней стадии, когда концентрация мономера минимальна, приводила к снижению производительности. Более выгодным оказалось вести процесс с высокой скоростью до конверсии порядка 75—95%, а непрореагировавший мономер удалять из продукта под вакуумом.

Среднюю степень полимеризации, ММР и степень разветвленности (или прививки в случае сополимеризации) можно рассчитать на основе известной кинетич. схемы процесса (см. также *Радикальная полимеризация, Молекулярно-массовое распределение*).

Для расчета теплопередачи в процессе П. в м. используют эмпирич. зависимости для реакторов различного типа в критериальной форме.

В трубчатых реакторах на начальном участке режим течения мономера турбулентный и коэфф. теплоотдачи α можно рассчитать по ур-нию Крауссоляда:

$$Nu = 0,024 Re^{0,8} Pr^{0,35}$$

где Nu — критерий Нуссельта $Nu = \alpha d / \lambda$, d — диаметр, λ — коэффициент теплопроводности; Re — критерий Рейнольдса $Re = Wd / \nu$, W — скорость, $\nu = \frac{\mu}{\rho}$, μ — коэффициент внутр. вязкости, ρ — плотность; Pr — критерий Прандтля $Pr = \nu / a$, a — коэффициент температуропроводности.

При высоких степенях конверсии мономера режим течения среды становится ламинарным. При условии стабилизации гидродинамического потока распределе-

ние скоростей по сечению трубы описывается параболическим законом Пуазейля:

$$W_r = W_0 \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)$$

где W_0 — скорость в центре трубы, R — радиус трубы, W_r — скорость в точке на расстоянии r от центра трубы.

Для неньютоновских сред в широком интервале значений критерия Пекле $Pe = Wd/a$ при $1 < Pe \frac{d}{L} > 50$, где L — длина, критерий Нуссельта определяется по эмпирич. ф-лам, к-рые приводятся в специальной литературе. Отсутствие надежных расчетных данных по теплообмену в высоковязких средах приводит к тому, что расчеты коэфф. теплопередачи для реакторов в основном базируются на экспериментальных данных, получаемых при исследовании моделей и опытных реакторов.

Более подробно изучен теплообмен в реакторах смешения. Для маловязких сред при турбулентном режиме перемешивания коэфф. теплоотдачи можно определить по ф-ле:

$$Nu = K Re^{0,67} Pr^{1/3} (\eta_s/\eta_{ст})^{0,14}$$

где $\eta_{ст}$ — вязкость у стенки реактора, K — коэфф.циент, зависящий от конструкции мешалки и геометрии аппарата.

Для высоковязких неньютоновских сред применяют аналогичные ф-лы; показатели степени зависят от типа перемешивающего устройства.

Для расчета коэфф. теплоотдачи суспензии (гетерогенная П. в м.) предложена след. зависимость:

$$\frac{\alpha_c}{\alpha_{ж}} = (1 - C_{об})^{a/3}$$

где α_c — коэфф. теплоотдачи суспензии, $\alpha_{ж}$ — коэфф. теплоотдачи жидкой фазы в данном режиме перемешивания, $C_{об}$ — объемная доля твердых частиц, a — коэфф.циент, зависящий от формы и плотности частиц; для рыхлых частиц $a = 10-15$.

При расчете теплового баланса реактора важное значение имеют вопросы динамики, устойчивости теплового режима процесса и др. При П. в м. возможности регулирования теплового режима весьма ограничены (по сравнению с полимеризацией в р-ре или в суспензии) и опасность теплового взрыва вследствие автотермич. разогрева весьма велика.

Наглядно устойчивость выбранного температурного ре-

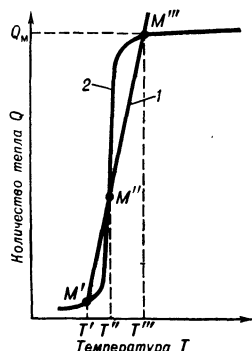


График зависимости теплоотода (1) и тепловыделения (2) от температуры процесса: Q_m — тепловой эффект, соответствующий максимальной степени превращения; точки M' , M'' и M''' отвечают стационарным состояниям работы реактора.

жима процесса можно оценить при графич. решении ур-ний материального и теплового балансов реактора. Скорость теплоотода через стенку линейно возрастает с увеличением темп-ры (см. рисунок). Зависимость тепловыделения от темп-ры имеет более сложный характер, т. к. скорость реакции возрастает экспоненциально. Точке M''' соответствует предельная конверсия мономера. Возможные побочные реакции, напр. разложение мономера, в приведенной на рисунке схеме не учтены.

Стационарный режим процесса будет достигнут в том случае, если скорости теплоотода и тепловыделения

будут равны (точки пересечения кривых на рисунке). В общем случае это может произойти при 3 различных температурах: T' , T'' , T''' . Состояние, отвечающее точке M'' , неустойчиво, поскольку при незначительном увеличении темп-ры количество выделяемого тепла резко возрастет. Анализ этой схемы позволяет с учетом всех ограничений выбрать режим устойчивой работы реактора.

Математическое моделирование процесса

Нек-рые процессы П. в м. и прежде всего полимеризация этилена и стирола представляют большой интерес как объекты математич. моделирования. Обычно при разработке нового технологич. процесса полимеризации центр тяжести исследований приходится на опытные установки различного масштаба, где исследуются различные режимы работы, проверяется влияние типа реактора и его размеров. Переход к промышленному производству осуществляется путем последовательной проверки процесса (и свойств соответствующего продукта) на установках все более крупного масштаба. Очевидно, что такой метод моделирования процесса связан с большими затратами времени и средств.

Теоретически возможно заменить физич. эксперимент на установках математич. расчетами на ЭВМ. Для этого необходимо построить математич. модель процесса, к-рая представляет собой систему дифференц. ур-ний, описывающих полную кинетич. схему реакции, ур-ния материального и теплового балансов реактора, гидродинамику всех реакционных потоков и характеристику продукта.

Тип реактора обычно учитывается в виде моделей и де а л ь н о г о с м е ш е н и я (реактор, в к-ром все реагенты мгновенно и равномерно перемешиваются по всему объему; отсутствует градиент темп-р) и иде а л ь н о г о в ы т е с н е н и я (в любом поперечном сечении, нормальном к движению жидкости, объемная скорость и свойства жидкости однородны; диффузия пренебрежимо мала).

Реальные реакторы не могут быть описаны с помощью идеальных моделей из-за наличия различных отклонений: температурных градиентов, диффузии и т. д. Поэтому при моделировании используют различные усложненные модели. Так, для описания процесса течения в трубчатом аппарате используют «диффузионную» модель или модель «последовательно соединенных аппаратов идеального смешения». В первом случае учитывают отклонение от идеальности, вызванное диффузией в направлении движения потока и в поперечном (радиальном) направлении, к-рая описывается законом Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

где D — коэфф. молекулярной диффузии, различный для продольного и радиального направления, x — линейный размер. Вторая модель рассматривает дискретное изменение концентрации реагентов при переходе от одного элементарного объема (реактора смешения) к другому и особенно удобна при моделировании процесса с помощью ЭВМ.

Реакторы смешения описывают с помощью «смешанных» моделей. В этом случае реальный аппарат рассматривают как совокупность нескольких взаимосвязанных моделей течения потока. При построении подобной модели используют след. типы течения среды: поток идеального смешения, байпасный поток (часть жидкости, к-рая движется как бы параллельно реактору), застойная зона и др. Удельный вес каждой этой модели в суммарной определяют методом последовательного приближения, используя динамич. характеристику реактора — кривую распределения времен пребывания.

Математич. моделирование позволяет для нек-рых полимеризационных процессов с хорошо изученной кинетикой и механизмом достаточно точно рассчитать ММР и конверсию мономера для выбранного типа реактора.

Достоинства и недостатки метода

Широкое использование в пром-сти П. в м. обусловлено несколькими причинами: а) высокой степенью чистоты получаемых полимеров (отсутствуют загрязнения, привносимые растворителями или диспергирующими агентами при полимеризации в р-ре и эмульсии); б) отсутствием стадии обработки полимера с целью удаления полимеризационной среды; в) отсутствием стадии сушки продукта; г) наибольшими потенциальными возможностями для интенсификации процесса (концентрация мономера максимальна, следовательно, полимер с заданной молекулярной массой можно получать при наибольших температурах и концентрациях возбудителя процесса); д) возможностью использовать в большинстве случаев непрерывные режимы полимеризации, что обеспечивает высокую производительность метода.

В то же время при П. в м. ограничены возможности регулирования мол. структуры полимера путем модификации свойств реакционной среды. Значительную трудность представляет задача равномерного распределения возбудителя полимеризации и других гетерогенных добавок.

Трудности, связанные с плохим тепло- и массообменом в высоковязких средах, в большинстве случаев преодолимы за счет использования неизотермич. режимов и повышенных темп-р. В связи с этим П. в м. обычно применяют в тех случаях, когда допустимы относительно широкие ММР продуктов.

П. в м. более экономична, чем полимеризация в р-ре и эмульсии. Этим объясняются попытки использовать ее в пром-сти в еще больших масштабах. Ок. 75% мирового производства полиэтилена получают П. в м. под высоким давлением. Постоянно растет доля П. в м. в процессах синтеза полистирола и сополимеров стирола. Этим способом в основном получают полиметилметакрилат, поликапролактан, полиформальдегид (из триоксана). В то же время в производстве поливинилхлорида жесткие требования к температурным условиям процесса в значительной мере ограничивают применение П. в м.; этим способом получают только некоторые марки поливинилхлорида. Полимеризация в масле ограничено применима в производстве эластомеров, где также необходима тонкая регулировка температуры процесса.

Лит.: Гладышев Г. П., Гибов К. М., Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, Алма-Ата, 1968; North A. M., Diffusion, control of homogeneous free-radical reactions, в сб.: Progress in high polymers, v. 2, L., 1968, p. 95; Денби г. К. Г., Теория химических реакторов, пер. с англ., М., 1968; Левеншиль Д., Инженерное оформление химических процессов, пер. с англ., М., 1969; Штербачек З., Тауск П., Перемешивание в химической промышленности, пер. с чеш., Л., 1963. С. А. Вольфсон.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В РАСТВОРЕ (solution polymerization, Lösungspolymerisation, polymérisation en solution) — способ проведения полимеризации, при к-ром исходный мономер находится в жидкой фазе в растворенном виде. Реакционная система м. б. гомогенной (образующийся полимер растворим в реакционной среде) или гетерогенной [полимер и (или) возбудитель полимеризации образуют отдельную твердую или жидкую фазу]. Мономер растворяют в реакционной среде заранее или подают в реакционное устройство непосредственно из газовой фазы. В последнем случае он растворяется в реакционной среде, где находится возбудитель полимеризации, и одновременно вступает в реакцию.

Механизм П. в р. может быть радикальным, ионным или координационно-ионным. Температурный интервал процесса определяется областью, в к-рой мономер и растворитель существуют в жидком состоянии. Повышение температуры процесса достигается также увеличением давления, т. е. повышением точки кипения раствора.

Особенности кинетики процесса. Гомогенная П. в р. описывается классич. ур-ниями кинетики. При гетерогенной П. в р. возможны диффузионные затруднения для поступления молекул мономера к активным центрам. Частным случаем гетерогенной является гетерофазная П. в р., когда рост цепей происходит одновременно в р-ре и осажденном полимере.

Диффузионные процессы играют значительную роль и в том случае, когда газообразный мономер под нек-рым избыточным давлением поступает в реактор, где находится р-р или суспензия катализатора в инертном растворителе. Избыточное давление м. б. самым различным — от десятых долей кн/м^2 (несколькох мм рт. ст.), как при полимеризации формальдегида, до нескольких Мн/м^2 (десятков кгс/см^2), как при полимеризации этилена и пропилена.

В зависимости от соотношения скоростей подвода мономера, его растворения и полимеризации процесс может протекать в кинетической, диффузионной или переходной области, что существенно влияет на кинетич. закономерности процесса и мол. массу продукта. В процессах, где самой медленной стадией является диффузия мономера, общая скорость при стационарном режиме описывается след. ур-нием:

$$v = \beta (C_M^p - C_M) = k [C_M]^x [A^*]^y \quad (1)$$

где v — скорость процесса, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, β — эффективный коэфф. массопередачи, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, C_M^p — растворимость мономера в жидкой фазе, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$, C_M — текущая концентрация мономера в р-ре, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$, k — эффективная константа скорости полимеризации, A^* — концентрация активных центров в р-ре, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$, x, y — порядок реакции по мономеру и возбудителю полимеризации соответственно.

Если в (1) считать концентрацию активных центров постоянной, обозначить $k[A^*]^y$ через k^* и принять, что $x = 1$, то после преобразования (1) получаем, что наблюдаемая скорость полимеризации равна:

$$v = \frac{k^* \beta}{k^* + \beta} C_M^p = k_{\text{эфф}} C_M^p \quad (2)$$

Ф-ла (2) принимает простой вид в двух предельных случаях, соответствующих протеканию процесса в кинетической и диффузионной областях. При $k^* \ll \beta$ получаем, что $k_{\text{эфф}} \approx k^*$ и $C_M = C_M^p$. В последнем случае скорость наблюдаемого процесса всецело определяется истинной кинетикой П. в р. и не зависит от условий диффузии. То же следует сказать о молекулярной массе и молекулярно-массовом распределении (ММР) продукта.

В др. предельном случае $k^* \gg \beta$ и $k_{\text{эфф}} \approx \beta$; при этом $C_M \ll C_M^p$ и скорость наблюдаемого процесса всецело определяется скоростью диффузии. В диффузионной области скорость П. в р. всегда имеет первый порядок по мономеру, энергия активации реакции равна энергии активации диффузии; активность и концентрация возбудителя полимеризации влияют на скорость процесса незначительно.

В общем случае ионной полимеризации в диффузионной области молекулярная масса полимера определяется механизмом передачи цепи на примеси (или регуляторы). Если передачи цепи нет, то переход процесса из кинетической области в диффузионную будет приводить к снижению молекулярной массы продукта из-за снижения C_M .

Для перевода процесса в кинетич. область необходимо повысить скорость диффузии мономера по сравнению со скоростью полимеризации. Этого достигают, повышая давление газообразного мономера, увеличивая поверхность контакта газа с жидкой фазой (т. е. эффективность перемешивания), уменьшая темп-ру (т. е. понижая скорость реакции в большей степени, чем скорость диффузии), снижая концентрацию возбудителя полимеризации. Кинетич. области процесса соответствуют условия, когда скорость полимеризации зависит от концентрации возбудителя и не зависит от эффективности перемешивания при варьировании этих переменных в нек-ром интервале значений.

Если в жидкую фазу из газообразной поступает несколько компонентов (сомономер, при сополимеризации, регуляторы роста цепи), то может оказаться, что реакционная система находится в кинетич. области относительно одного компонента и в диффузионной относительно другого.

Аппаратурное оформление процесса. В лабораторной практике П. в р. проводят в dilatометрах, ампулах, колбах и т. д. При использовании «вещественных» возбудителей полимеризации необходимо тщательно перемешивать реакционную смесь. В пром-сти П. в р. проводят в вертикальных и горизонтальных емкостных аппаратах, оборудованных перемешивающими устройствами различного типа (мешалками, насосами, шнеками и др.). Реже используют аппараты трубчатого или колонного типа, работающие по принципу вытеснения. Периодич. процессы осуществляют обычно в единичных реакторах объемом до нескольких м³, часто в неизотермич. (переменных) темп-рных режимах. Для ведения непрерывных процессов используют каскады последовательно соединенных аппаратов, работающих при одинаковых или различных темп-рах. Такая технологич. схема обусловлена малыми степенями превращения реагентов в одном реакторе смешения непрерывного действия.

П. в р. с использованием газообразных мономеров осуществляют в реакторах смешения полупериодич. или непрерывного действия. В первом случае в реактор периодически загружают растворитель и возбудитель полимеризации, а мономер подают непрерывно с постоянной скоростью до получения расчетного количества продукта, после чего процесс прерывают.

Тепловой режим в реакторе регулируют, используя теплообмен через рубашку аппарата, встроенные змеевики или специальные поверхности, в к-рых циркулирует теплоноситель. Более эффективный способ поддержания изотермич. режима — отвод тепла за счет испарения части растворителя и (или) мономера из реакционной зоны (т. наз. автотермический режим процесса). Таким способом ведут П. в р. этилена, пропилена, изобутилена, характеризующиеся большими тепловыми эффектами. Темп-ру процесса в этом случае можно регулировать, подбирая растворитель с определенной темп-рой кипения (используют, напр., смеси растворителей) или соответствующим образом регулируя давление в реакторе. Другой распространенный способ поддержания автотермического режима в реакторе непрерывного типа — использование тепла реакции на подогрев исходной смеси в реакторе смешения.

Образовавшийся продукт отделяют от реакционной среды (там, где это требуется) обычными для химич. технологии методами. При гетерогенной П. в р. — это фильтрация, центрифугирование, реже отгонка растворителя под вакуумом или перегонка с острым паром. Следы катализатора и растворителя полимера удаляют из полимера путем промывки легколетучими растворителями или водой. Порошкообразные продукты сушат в сушилках различного типа (вакуумных, в псевдооживленном слое и др.).

Как правило, продукты, полученные в результате ионной П. в р., содержат сорбированные или химически связанные катализаторы, к-рые отрицательно влияют на физико-химич. свойства полимеров. Поэтому катализатор, содержащийся в продукте, разлагают или нейтрализуют с помощью какого-либо химич. агента и затем отделяют путем промывки водой или растворителем. Такая обработка полимеров требует значительных затрат и повышает себестоимость продукции. Возможный способ преодоления этих трудностей — подбор высокоактивных катализаторов, которые можно применять в столь малых концентрациях, что они, оставаясь в продукте, не окажут влияния на свойства полимеров.

Расчет реактора. При расчете реакторов смешения, предназначенных для проведения П. в р., обычно используют модель аппарата «идеального смешения». В первом приближении это означает, что молекулы, подведенные ко входу в реактор, в след. момент с равной вероятностью могут оказаться в любой точке реакционного объема. Отсюда следует, что состав смеси на входе в реактор претерпевает мгновенное изменение и на выходе из реактора состав такой же, как и во всем объеме. В реальных полимеризационных реакторах при малой вязкости среды и интенсивном перемешивании отклонения от идеальной модели невелики. Критерием «идеальности» для реактора непрерывного действия является распределение элементов среды по временам пребывания (динамич. характеристика реактора). Для модели «идеального смешения» распределение по временам пребывания представляет собой экспоненциальную зависимость:

$$X = X_0 e^{-t/\bar{t}} \quad (3)$$

где X — концентрация индикатора (нейтральное вещество, используемое для анализа режима работы реактора) на выходе из реактора, X_0 — начальная концентрация индикатора, введенного в реактор практически мгновенно (т. наз. импульсный ввод), t — время, соответствующее X , \bar{t} — среднее время пребывания в реакторе ($\bar{t} = V/G$, где V — объем жидкой фазы в реакторе, G — объемная скорость движения потока через реактор при стационарном режиме).

Изменяя режим работы перемешивающего устройства, объем жидкой фазы, конструкцию аппарата, во многих случаях можно добиться удовлетворительного приближения к режиму идеального смешения. Это позволяет с достаточной точностью при кинетич. расчете пользоваться значением среднего времени пребывания реакционной массы в аппарате. Существуют приближенные методы, позволяющие описать «неидеальный» аппарат с помощью набора идеальных моделей, работающих последовательно и параллельно. Прямой расчет кинетики процесса на основании кривой распределения по временам пребывания для реакций не нулевого и не первого порядков — неопределенная задача, если не определен характер массообмена между элементарными объемами внутри реактора.

Для кинетич. расчета проточного реактора смешения необходимо располагать ур-ниями брутто-кинетики процесса (ур-ниями скорости и средней степени полимеризации как функциями выхода полимера или концентрации мономера). Для расчета ММР продукта необходимо иметь более полную кинетич. информацию о механизме процесса (см. *Молекулярно-массовое распределение*). Расчет производительности реактора основан на решении ур-ний материального баланса. Для стационарного режима:

$$GM_0 = GM_1 + VW \quad (4)$$

где M_0 и M_1 — соответственно молярная концентрация мономера на входе и выходе из реактора, W — скорость расхода мономера, определяемая кинетич.

ур-нем. Аналогичное ур-ние материального баланса можно составить для возбудителя полимеризации. Третье ур-ние можно получить для продукта, однако оно будет зависимым. Поскольку в результате полимеризации плотность реакционной смеси ρ изменится, часто удобно ур-ние материального баланса выразить через скорость превращения. Для мономера имеем:

$$mG_0 M_0 = G_0 \frac{\rho_0}{\rho_1} M_1 + mVW \quad (5)$$

где ρ_0 и ρ_1 — соответственно начальная и конечная плотность среды, m — мол. масса мономера, G_0 — скорость движения потока на входе в реактор. Совместное решение ур-ний материального баланса для мономера, возбудителя полимеризации и соответствующих кинетич. ур-ний скорости расхода этих реагентов позволяет при заданных значениях скорости подачи и объема реактора рассчитать его производительность и оборот.

Для реакции первого порядка, скорость к-рой равна $dM/dt = k_{эфф}M$, стационарная концентрация M_1 (из ф-лы 4) определяется выражением:

$$M_1 = \frac{M_0}{1 + k_{эфф}\bar{\tau}} \quad (6)$$

Чем больше $\bar{\tau}$, тем ниже M_1 , тем больше выход полимера, но ниже скорость превращения и, следовательно, производительность реактора.

Для расчета теплового режима реактора (см. *Полимеризация в массе*) решается ур-ние теплового баланса. Скорость выделения тепла определяется тепловым эффектом ΔH и скоростью реакции:

$$\frac{dQ_{II}}{dt} = -\Delta H V W \quad (7)$$

Подставляя M_1 из ф-лы (6) и учитывая зависимость скорости П. в р. от темп-ры, получаем

$$\frac{dQ_{II}}{dt} = -\frac{M_0 k_0 e^{-E/RT}}{1 + k_0 \bar{\tau} e^{-E/RT}} V \Delta H \quad (8)$$

При $\bar{\tau} = \text{const}$ $d\theta_{II}/dt$ растет с увеличением темп-ры до тех пор, пока длительность реакции не станет меньше $\bar{\tau}$.

Для высоковязких сред нужно учитывать также тепло, образующееся в результате перехода механич. энергии в тепловую при перемешивании среды (тепло дессипации). Эффективное управление тепловым режимом реактора возможно тогда, когда производная от скорости отвода тепла по температуре выше аналогичной производной для скорости выделения тепла. Это необходимое условие устойчивости режима работы аппарата.

При непрерывном режиме П. в р. каскад последовательно соединенных реакторов смешения имеет меньший суммарный объем, чем одноступенчатый реактор, при одинаковой производительности и степени превращения. Для расчета каскада реакторов смешения составляют материальный баланс каждой ступени. Существуют специальные графич. методы расчета числа ступеней каскада изотермич. реакторов смешения для достижения заданной производительности при известном объеме единичного реактора. В общем случае применяют численные решения, используя ЭВМ. Хотя экономич. эффект (выигрыш в капитальных затратах) будет снижаться при очень большом числе ступеней, на практике для медленных процессов П. в р. используют каскады из 20 и более реакторов смешения (напр., при синтезе каучуков).

Принципиальное отличие расчета полимеризационного реактора от расчета обычного химич. реактора состоит в необходимости учета мол. массы, ММР и структурных параметров образующегося продукта. Мол. масса продукта в одноступенчатом реакторе сме-

шения проточного типа определяется стационарной концентрацией реагентов согласно ур-нию $\bar{P} = f([M], [A^*])$ для конкретного механизма П. в р. и темп-рой. Для каскада реакторов смешения \bar{P} получают путем усреднения выходов и мол. масс для всех ступеней каскада. ММР полимера рассчитывают на основании кинетич. модели П. в р. с учетом элементарных стадий. Для одноступенчатого реактора смешения механизм, включающий быстрое иницирование и медленный обрыв цепи, будет приводить к получению полимера с относительно широким ММР (большому значению отношения M_w/M_n). Наоборот, медленное иницирование и быстрый обрыв цепи будут приводить к относительно узкому ММР. При образовании живущих полимеров в реакторе периодич. действия получают продукт с отношением \bar{M}_w/\bar{M}_n близким к единице. Расчет процесса для реактора смешения проточного типа дает $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$. Сужения ММР можно достичь, применяя каскад последовательно соединенных реакторов смешения. В этом случае $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1 + \frac{1}{n}$, где n — число реакторов в каскаде.

При кинетич. расчете реактора смешения периодич. действия выход продукта определяют, интегрируя по времени ур-ние скорости реакции, а конечную мол. массу — интегрируя ур-ние зависимости степени полимеризации от времени (или выхода продукта). Часто в периодич. процессах темп-ру повышают по мере расходования мономера, чтобы скомпенсировать снижение скорости реакции. В этом случае вышеуказанные ур-ния решают совместно с ур-ниями зависимости выхода и мол. массы от темп-ры.

Расчет реактора вытеснения непрерывного действия (трубчатого или колонного типа) также основан на интегрировании по времени (или по длине реактора, что то же самое) ур-ний скорости реакции, средней степени полимеризации совместно с ур-ниями теплового баланса (ур-ниями скорости выделения и отвода тепла). Модель «идеального вытеснения» предполагает в первом приближении допущение, что среда в трубе движется подобно поршню. Перемешивание различных элементов среды в направлении движения потока отсутствует. Реальные аппараты описываются с помощью более сложных моделей, учитывающих радиальную и осевую диффузию и т. д. (см. *Полимеризация в массе*).

При расчете реактора смешения, в к-ром происходит растворение газообразного мономера и его П. в р., суммарная скорость превращения мономера будет определяться скоростями 3 различных процессов: подвода газообразного мономера на границу раздела жидкость — газ, диффузии и полимеризации. Расчет режима работы реактора в кинетич. области ведется так же, как указано выше. При работе в диффузионной области следует различать 2 случая: 1) весь мономер, поступающий в реактор, растворяется и реагирует; 2) часть мономера не успевает раствориться и поступает в рецикл. Скорость полимеризации и производительность реактора в последнем случае будут определяться скоростью диффузии.

Применение метода, его достоинства и недостатки. П. в р. широко используют в лабораторной практике для изучения кинетич. закономерностей и механизма полимеризации. При этом процесс ведут в разб. р-рах мономеров до небольшого глубин превращения, чтобы избежать усложняющего влияния высоких концентраций полимера на кинетику процесса (см. также *Гель-эффект, Полимеризация в массе*). Влияние природы растворителя на механизм процесса зависит от природы возбудителя полимеризации и мономера. Обычно выбирают растворители, химически нейтральные по отношению к мономеру, однако их физико-химич. свойства могут в значительной степени влиять на кинет-

тику процесса, ММР и структуру получаемых полимеров. Реакционная система может содержать различные модифицирующие добавки, влияющие на активность возбудителя процесса, мономера или на физич. свойства полимера.

В пром-сти способ П. в р. имеет преимущество по сравнению с др. методами полимеризации (в массе, эмульсии, суспензии) с точки зрения легкости управления процессом. При П. в р. можно осуществлять тонкую регулировку темп-ры реакции вплоть до глубоких степеней превращения мономера, регулировать мол. массу продукта в широких пределах. Возможный интервал изменения параметров процесса и свойств реакционной системы при П. в р. значительно шире, чем при др. методах полимеризации.

В то же время разбавление мономера растворителем приводит к снижению скорости реакции и уменьшению мол. массы продукта (вследствие *передачи цепи* на растворитель и на примеси, содержащиеся в нем). К недостаткам процесса относится также необходимость дополнительных затрат на подготовку растворителя, отделение и регенерацию полимеризационной среды, промывку и сушку продукта.

При радикальном иницировании и крупнотоннажном производстве полимеров способ П. в р. экономически наиболее выгоден по сравнению с полимеризацией в массе и в дисперсных водных системах. При средне- и малотоннажном производстве П. в р. используют там, где конечный продукт применяют в виде р-ра (лак, клей, связующее в производстве пластмасс) или в тех случаях, когда др. методы не позволяют получать продукты требуемой структуры (некоторые полиакрилаты, поливинилацетат, пенополистирол, политетрафторэтилен и др.).

Значительно более важную роль П. в р. играет при осуществлении ионных и координационно-ионных процессов. Это важнейший и практически единственный промышленный способ проведения полимеризации на гетерогенных каталитич. системах (в частности, на катализаторах типа Циглера—Натта). При гомогенном катализе полимеризации высокая активность каталитич. систем позволяет осуществлять промышленные процессы с достаточно высокой скоростью и в разб. р-рах мономеров. Возможность эффективного контроля параметров процесса обеспечивает способ П. в р. и в этом случае преимуществу по сравнению с полимеризацией в массе и неводных дисперсиях (синтез *бутилкаучука* и *бутадиен-стирольных каучуков* на литийорганич. катализаторах, полимеризация этилена и пропилена на растворимых каталитич. системах, полимеризация изобутилена и др.). Полимеризация в массе технически целесообразна при низких значениях теплового эффекта (напр., при получении полимера из триоксана, капролактама и др. малонапряженных гетероциклов).

Лит.: Хувинк Р., Ставерман А. [сост.], Химия и технология полимеров, пер. с нем., т. 1—2, М.—Л., 1965—1966; Крамерс Х., Вестертерп К., Химические реакторы, пер. с англ., М., 1967; Кристаллические полиолефины, под ред. Р. А. Раффа и К. В. Дака, пер. с англ., т. 1, М., 1970; Берлин А. А., Вольфсон С. А., Кинетический метод в синтезе полимеров, М., 1973. С. А. Вольфсон.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ЭМУЛЬСИИ — см. *Эмульсионная полимеризация*.

ПОЛИМЕРЦЕМЕНТ (polymer cement, Polymerzement, ciment résineux) — материал на основе композиционного связующего, включающего органич. полимер и неорганич. вяжущее вещество. Органич. компонентом П. служат водные дисперсии поливинилацетата, натурального и синтетич. (бутадиен-стирольный, хлоропреновый) латексы, водорастворимые эпоксидные, полиэфирные, фурановые и карбамидные смолы, эфиры целлюлозы и др. В качестве неорганич. вяжущих используют портландцемент, глиноземистый и магнезиальный цемент, жидкое стекло, гипс, известь.

Различают полимерцементные бетоны, строительные р-ры и отделочные составы. При получении бетонов и р-ров используют грубодисперсные наполнители (заполнители): для бетонов — обычно песок и щебень, для р-ров — песок. Наполнителями в отделочных составах служат тонкодисперсные материалы — мел, каменная мука, молотый песок, асбест, тальк. Для получения цветных отделочных составов применяют органич. и неорганич. пигменты (см. *Красители*).

П. получают, смешивая цемент и наполнитель с водной дисперсией полимера в обычных или вибросмесителях (см. *Смесители*). Иногда П. приготавливают смешением цемента, воды и мономера (напр., метилметакрилата, акриловой к-ты). Режим твердения П. определяется видом материала или изделия. Так, бетоны в течение первых 3—5 сут выдерживают во влажной среде (поливают водой или хранят под слоем влажных опилок), а затем 14—42 сут при нормальных условиях. Отделочные составы твердеют на воздухе при обычных темп-рах в течение 1—2 сут, при использовании сушки ИК-лучами — в течение 10—30 мин. В отдельных случаях допустимо твердение П. при 80 °С и относительной влажности воздуха 100%; продолжительность процесса 10—15 ч.

Для предохранения водных дисперсий полимеров от коагуляции в результате взаимодействия с цементом применяют стабилизаторы, обеспечивающие т. наз. временную (10—30 мин после смешения всех компонентов) или постоянную (вплоть до схватывания цемента) стабильность системы. В первом случае используют поташ, соду, жидкое стекло, фосфаты Na и K (1—5% от массы полимера), во втором — комплексный стабилизатор (5—10%), представляющий собой смесь неионогенного *поверхностно-активного вещества* (например, продукт ОП-7) и амфотерного гидрофильного коллоида (казеинат аммония, гидролизированный костный клей и др.).

Выбор органич. компонента П. определяется в первую очередь рН водной суспензии вяжущего. Так, в средах с рН > 7 (портландцемент, глиноземистый цемент) наиболее пригодны стабилизированные водные дисперсии термопластичных полимеров, а также термоактивные олигомеры (напр., резорцино-формальдегидные или эпоксидные смолы) или мономеры (напр., фуриловый спирт), отверждающиеся в щелочной среде в присутствии соответствующих отвердителей. В тех случаях, когда неорганич. вяжущее имеет рН < 7 (напр., магнезиальный цемент, полуводный гипс), чаще всего применяют олигомеры, отверждающиеся в кислой среде (напр., карбамидные или феноло-формальдегидные смолы); иногда эти олигомеры отверждаются в указанных условиях без отвердителя.

Свойства материалов и изделий на основе П. зависят от вида и соотношения органич. и неорганич. компонентов связующего, типа заполнителя, соотношения (по массе) между водой и цементом (т. наз. водо-вяжущего отношения), метода приготовления композиции, режима формования изделия и условий его твердения. Для П., содержащих водорастворимые полимеры, optimum свойств достигается при отношении массы полимера к массе неорганич. вяжущего вещества, равном 0,005—0,02; для П., получаемых на основе водных дисперсий полимеров, — при 0,05—0,2.

Прочность полимерцементного бетона при сжатии составляет обычно 30—50 Mn/m^2 (300—500 $кгс/см^2$), в отдельных случаях — до 100 Mn/m^2 (1000 $кгс/см^2$); прочность при изгибе — 8—21 Mn/m^2 (80—210 $кгс/см^2$). Прочность П. на основе латексов каучука меньше, чем у П. на основе дисперсий поливинилацетата: напр., прочность сцепления при сдвиге составляет соответственно 3 и 8 Mn/m^2 (30—80 $кгс/см^2$). В случае применения бутадиен-стирольных латексов прочность П. возрастает с увеличением содержания стирола в сопо-

лимере. П. на основе латексов выдерживает 300 циклов замораживания и оттаивания. Он стоек в водных и в слабодиссоцируемых средах (в отличие от поливинилацетатного П.). Усадка и набухание бетонов на основе П. больше, чем у обычных бетонов. Введение полимера в несколько раз повышает стойкость бетона к удару и снижает модуль его упругости.

П. применяют гл. обр. для отделочных работ. В механосборочных цехах, в радио- и электротехнич. производстве из материалов на основе П. устраивают сплошные полы (см. *Покрывания для полов*). Строительные р-ры на основе П. используют для приклеивания керамич. плитки, выравнивания бетонных поверхностей, заделки стыков между бетонными конструктивными элементами. Для наружной и внутренней отделки зданий применяют полимерцементные краски и шпатлевки. П. используют также для целей гидро- и теплоизоляции, защиты стальной арматуры в легких и силикатных бетонах от коррозии, а также при изготовлении частей железобетонных конструкций, подвергающихся растяжению.

Лит.: Черкинский Ю. С., Полимерцементный бетон, М., 1960; O h a m a Y., Study on properties and mix proportioning of polymer-modified mortars for buildings, Tokyo, 1973 (на япон. яз.). См. также лит. при ст. *Полимербетон*.

Ю. С. Черкинский.

ПОЛИМЕРЫ (polymers, Polymere, polymères) — высокомолекулярные соединения (В. с.), молекулы к-рых (макромолекулы) состоят из большого числа одинаковых группировок, соединенных химич. связями. Часто, однако, П. называют также и В. с., цепи к-рых состоят из различных нерегулярно повторяющихся групп, напр. статистические синтетич. *сополимеры, биополимеры (белки, нуклеиновые кислоты)*. См. также *Высокомолекулярные соединения, Макромолекула*.

ПОЛИМЕРЫ В АВИАСТРОЕНИИ (polymers in aircraft construction, Polymere im Flugzeugbau, polymères dans construction aéronautique).

Содержание:

Введение	909
Реактопласты	910
Термопласты	912
Пено- и сотопласты	913
Резины	913
Герметики	914
Клеи	915
Лакокрасочные материалы	915

Введение. Полимерные материалы стали играть заметную роль в авиационной промышленности в 50-е гг., когда появились планеры и легкие самолеты, изготовленные почти полностью из *стеклопластика*. Достигнутое благодаря этому значительное уменьшение массы самолетов (до 50%) позволило существенно увеличить их полезную нагрузку и дальность полетов. Интерес к самолетам, изготовленным целиком из пластмасс, вызван также их минимальной доступностью для обнаружения радиолокаторами.

Целесообразность применения полимерных материалов в авиационной промышленности обусловлена их легкостью, вариативностью состава и строения и, следовательно, широким диапазоном технич. свойств. За период 1940—70 число авиационных деталей из полимерных материалов увеличилось от ~25 до 10 000.

В тяжелых самолетах доля полимеров среди др. конструктивных материалов сравнительно невелика. Напр., в дозвуковых пассажирских самолетах используется в среднем 2% композиционных материалов на основе реактопластов, 4% термопластов и 1% резин (в расчете на массу летательного аппарата). Еще меньше их доля в сверхзвуковых самолетах. Все же благодаря применению полимерных материалов масса основных элементов самолетов указанных типов уменьшается на 10—40%.

Наибольший прогресс в использовании полимерных материалов достигнут при создании легких самолетов

и вертолетов. Тенденция к все более широкому их применению характерна также для производства ракет и космич. аппаратов, в которых масса деталей из полимерных материалов может составлять ~50% общей массы аппарата.

Реактопласты. Широкое применение в авиационной промышленности армированных пластиков обусловлено прежде всего их высокой уд. прочностью, а также термостойкостью. Первые попытки применить стеклопластик вместо металла в конструкции передней части авиационных реактивных двигателей, детали к-рых подвержены длительному воздействию темп-р от 100 °С до 300 °С, относятся к началу 50-х гг. Первоначальные разработки ограничивались газотурбинными двигателями самолетов вертикального взлета и посадки, для к-рых увеличение тяговооруженности (отношение тяги к массе) особенно важно. Согласно расчетам, при замене металла на углерод- и боропластик тяговооруженность подъемных авиационных двигателей удастся повысить до 4 кг/кг (400 кгс/кг). Значительный эффект м. б. получен и в маршевых реактивных двигателях.

Наибольшее внимание уделяется применению армированных пластиков при разработке таких силовых агрегатов, как оперение, крыло, фюзеляж. К 1980 долю пластиков в дозвуковых тяжелых самолетах предполагается довести до 25% (по массе).

Перспективны для авиационной промышленности прессматериалы, наполненные нитевидными монокристаллами («усами») графита, сапфира, карбидов кремния и бора, обладающими очень высокой прочностью и жесткостью (см. *Наполнители пластмасс*). Изделия из таких материалов могут успешно сочетать функции несущих силовых элементов и тепловой защиты. Напр., фирма «Филко» (США) использовала фенопласты, наполненные «усами» сапфира, для изготовления стенок камеры сгорания и сопла ракеты, работающей на топливе N_2O_4 —гидразин.

Разрабатывается технология получения композиций с регулируемым расположением «усов». Изучаются возможности применения изотропных прессматериалов, поскольку даже при неориентированном расположении «усов», напр. в фенопластах, отмечается увеличение прочности на 20—50%. Из изотропных материалов можно изготовлять точным литьем детали небольших двигателей, гироскопов и др.

По объему использования в силовых элементах летательных аппаратов первое место среди армированных пластиков принадлежит стеклопластикам. Напр., в конструкции самолета F-3 фирмы «Мак-Доннел» (США) из общей массы деталей из этих материалов, равной 5040 кг, на долю эпоксидных пластиков приходится 2900 кг, фенольных — 1360 кг, полиэфирных (диаллилфталатных) — 72 кг, полиимидных — 9 кг. Одна из причин широкого применения эпоксидных пластиков, помимо их высокой прочности, — возможность изготавливать из них детали при сравнительно небольшом давлении. Благодаря этому из таких материалов методом прессования можно получать не только небольшие изделия — лопатки компрессоров, кронштейны, крышки лючков и др., но и крупногабаритные элементы — створки контейнеров, колеса, каркасы рулей, обтекатели, панели крыльев и фюзеляжа.

Способом намотки из стеклопластиков в США изготовляют корпусы ракет типа «земля-воздух», стратегич. баллистич. ракеты «Минитмен» (из стеклопластика выполнена их третья ступень) и «Поларис». В результате применения стеклопластика вместо легированных сталей для изготовления корпусов обеих ступеней ракеты «Поларис А-2» радиус ее действия почти удвоился. При изготовлении корпусов сверхзвуковых самолетов «Боинг-747» используют намотку стекловолокна, пропитанной полиимидом. Известно также, что методом намотки стеклолентой изготовляют монококовые (без

силового набора стрингеров и шпангоутов) хвостовые балки вертолетов.

Литьевые стекловолокниты успешно используют при изготовлении таких ответственных элементов авиационных конструкций, как вертолетные колеса и соединительные дуги в статоре компрессора газотурбинного двигателя.

Существенное препятствие для реализации высокой уд. прочности стеклопластиков в авиационных конструкциях — низкая (по сравнению с металлами) уд. жесткость. С расширением производства углеродо- и боропластиков, обладающих более высокой уд. жесткостью, стеклопластики заметно уступают свои позиции, особенно в производстве сверхзвуковых самолетов. Например, из *углеродопластов* в США созданы тормозные щитки предкрылков, стабилизаторы (самолеты F-5 и «Скайхок А-4»), крыло сверхзвукового беспилотного самолета-мишени BQM-34F, створки купола для уборки основного шасси (CF-14), наружные панели обшивки, лонжероны, узлы крепления и стойки шасси для др. самолетов. В Великобритании углеродопласты применяют в производстве поводков управления циклич. шагом (W0-13), трансмиссионных валов («Васп/Скуот»), монококовых хвостовых балок и др. деталей вертолетов, для к-рых жесткость является одной из определяющих характеристик.

Аналогичные конструкции создаются из боропластиков, а иногда из их комбинации с углеродопластами. По данным фирмы «Боинг», такая комбинация позволяет создавать несущие винты вертолетов, жесткость к-рых выше, чем у алюминиевых и стальных, соответственно в 6—8 и 2—3 раза. Уменьшение массы деталей во всех названных выше случаях применения углеродо- и боропластиков находится в пределах 15—50%. По предварительным оценкам, в случае широкого использования боропластиков удастся снизить массу вертолетов на 35%, военно-транспортных самолетов — на 22% и самолетов вертикального взлета и посадки — на 21%. Наиболее перспективными высоко-модульными армированными пластиками считаются углеродопласты, стоимость к-рых к 1980 должна быть в 3—5 раз меньше, чем боропластиков. При этом самолеты, в которых углеродопласты найдут широкое применение, будут дешевле изготовленного целиком из металла.

Высокие демпфирующие свойства армированных пластиков обусловили, в частности, применение углеродо-пластов для изготовления втулки несущего винта вертолета «Сен Кинг» (Великобритания), стекло- и боропластика — для изготовления вертолетных колес и стоек. Элементы летательных аппаратов из этих материалов характеризуются более высокой выносливостью в условиях вибрационного нагружения, чем их металлич. прототипы. Так, направляющий аппарат для вертолетных газотурбинных двигателей фирмы «Вэрко пластик» (США), изготовленный из эпоксидного стеклопластика, не разрушается после 30 млн. циклов испытаний на электромагнитном вибраторе, тогда как алюминиевый аппарат не выдерживает 1 млн. циклов. Усталостная выносливость боропластиков еще выше: при 1 млн. циклов испытаний разрушающее напряжение у них в 1,5 раза выше, чем у той же конструкции из стеклопластика.

На крыльях одного из самолетов фирмы «Боинг» устанавливают предкрылки переменной кривизны с обшивкой из стеклопластиков и сотовым наполнителем. Раскрываясь при взлете и посадке самолета, предкрылки принимают благодаря гибкости полимерного материала необходимый аэродинамич. контур. Это свойство пластиков обуславливает лучшую динамич. устойчивость и управляемость, а также более высокую надежность бесшарнирных несущих винтов. Удачным сочетанием уд. прочности, демпфирующих и нек-рых др. свойств

характеризуются также пластик, армированные синтетич. волокнами (см. *Органоволокниты*).

Решающее значение при выборе полимерных материалов для внешних элементов обшивки самолета, нагреваемых из-за трения о воздух и торможения потока, имеет термостойкость. Перспективными термостойкими связующими для армированных пластиков, помимо модификаций фенольных и циклоалифатич. эпоксидных смол, являются *полибензимидазоли*. Композиции на основе карбонизованных полимеров, содержащие асбестовые и углеродные волокна (см. *Углеродопласты*) и выдерживающие темп-ры 800 °C и выше, используют при изготовлении тормозных дисков на авиационных колесах.

Широкое применение получили теплозащитные (абляционноустойкие) покрытия из реактопластов, в частности из фенопластов. Нек-рые из этих материалов способны длительное время находиться в контакте с открытым пламенем, темп-ра к-рого м. б. выше 5000 °C (см. также *Абляция*).

Основной недостаток высокодисперсных наполнителей (особенно порошкообразных), применяемых в теплозащитных материалах, — унос их газообразными продуктами деструкции еще до того, как они выполняют свою основную функцию. Поэтому в прессматериалах для защитных покрытий порошкообразные наполнители используют только в сочетании с коротковолокнистыми. Напр., асбофенопласты с добавкой высокодисперсных порошков бора и графита сохраняют свою структуру в атмосфере сгорающего ракетного топлива при темп-ре до 1100 °C в течение 0,5 ч. Такие комбинированные материалы применяют для облицовки выхлопных труб и экранов ракетных двигателей.

Нанесение теплозащитных покрытий на поверхность летательных аппаратов осуществляется различными способами в зависимости от типа материала: приклеиванием, послойной выкладкой, *напылением* и др. Теплозащита может составлять значительную часть массы летательного аппарата (напр., 20—40% от массы ракеты без топлива).

Прессматериалы применяют в производстве подвесных топливных баков. Изготовление баков из асбестоколита и стекловолокнита методом *центробежной формования* позволяет существенно снизить их стоимость. Высокими фрикционными характеристиками асбоволокнита обусловлено его применение для колодок, накладок и дисков в тормозных устройствах самолетов.

Технологич., механич. и колористич. свойства полимерных материалов открывают также широкие перспективы для их использования при создании интерьера кабины, салона и вспомогательных помещений летательных аппаратов. Распространенный отделочный материал — *декоративный бумажно-слоистый пластик*.

Термопласты. Из термопластов, используемых в самолетостроении, в наиболее благоприятных эксплуатационных условиях (большие механич. и тепловые нагрузки) находятся элементы остекления (фонари, блистеры, иллюминаторы и др.), к-рые изготовляют обычно из полиметилметакрилата, обладающего высокой светопрозрачностью, низкой плотностью и способностью легко формоваться (см. *Органическое стекло*). Возможность повышения прочности и теплостойкости органич. стекол (выше 110—140 °C), напр. с помощью армирующих волокон, ограничивается тем, что для сохранения прозрачности стекол компоненты, входящие в их состав, должны иметь близкие показатели преломления. Проблема повышения теплостойкости органич. стекол не м. б. также решена применением многослойных стекол (триплексов) из полиакрилатов (см. *Стекло многослойное*). Предпринимаются попытки использовать для изготовления внутренних слоев триплексов *поликарбонат*.

Трудности подбора органич. стекол связаны с высокими требованиями, предъявляемыми не только к их теплостойкости, но также и к абразиво-, огне- и птицестойкости. Эти требования, особенно последнее, вынуждают иногда отказываться от применения даже достаточно теплостойких органич. стекол в пользу минеральных.

Абляционностойкие антенные обтекатели изготавливают из фторопластов, наполненных керамич. волокнами. Из этих же материалов, стойких к маслам, охлаждающим жидкостям, электролитам и др. агрессивным средам, изготавливают трубы, фланцы, фитинги, элементы насосов, уплотнители и др. Предполагают, что армирование полиэтилена «усами» карбида кремния, исключительно стойкого к действию плавиковой к-ты, позволит изготовлять из него трубы и др. детали для нек-рых ракетных двигателей. Однако применение термопластов ограничено их ползучестью. В частности, уплотнители из фторопласта нельзя использовать в тех случаях, когда конструкция узла крепления не исключает ползучесть материала.

Термопласты используют также при декоративной отделке интерьеров самолетов. В частности, широкое применение для этой цели находят разнообразные материалы на основе поливинилхлорида (см. *Винилхлорида полимеры*) — искусственная кожа, пленки и др.

Пено- и сотопласты. Эти материалы благодаря их низкой плотности, а также звукопоглощающим и теплоизоляционным свойствам используют в качестве заполнителей высоконагруженных трехслойных авиационных конструкций. *Пенопласты* изготавливают из композиций фенольных смол с каучуками, полистирола, эластифицированного поливинилхлорида (см. *Пенофенопласты, Пенополистирол, Пенополивинилхлорид*). При использовании последнего достигается высокий коэфф. звукопоглощения (~0,9 при 1 кгц). В трехслойных конструкциях широко применяют также *пенополиуретаны*. В этом случае собранные панели заполняют через технологич. отверстия жидкой смесью исходных продуктов, к-рая вспенивается под действием газов, выделяющихся в результате реакции между компонентами, образуя пенопласт. Иногда для повышения прочности и жесткости пенопласт армируют волокнами (обычно стеклянными).

Сотопласты успешно конкурируют с пенопластами в производстве трехслойных силовых конструкций. Одна из причин этого — возможность достижения более высоких показателей уд. прочности при сжатии. Напр., на самолете «Боинг-747» ок. 6300 м² площади панелей заполнено сотами из синтетич. бумаги на основе ароматич. полиамида («номекс») с кажущейся плотностью 0,045 г/см³. В конструкции того же самолета используют большое количество стеклосотопласта на полиимидном связующем, к-рый сохраняет работоспособность до 300 °С. Помимо обеспечения жесткости и радиопрозрачности (в антенных обтекателях), стеклосотопласты повышают безопасность полетов, уменьшая вероятность поражения летательных аппаратов молнией.

Пено- и сотопласты вытесняют ребра жесткости во всех силовых конструкциях проектируемых самолетов (исключение — топливные отсеки, применение ребер жесткости в к-рых позволяет увеличить долю внутреннего полезного объема).

Резины. Из резин изготавливают шины, амортизаторы, рукава, мягкие топливные баки, разнообразные профилированные монолитные шнуры, к-рыми герметизируют люки, окна, двери кабин и др. В производстве авиашин используют гл. обр. резины из натурального и синтетич. изопреновых каучуков и кордные ткани (см. *Кордные нити и ткани*) из полиамидных волокон (см. также *Шины, Резино-технические изделия*).

При изготовлении поверхностных нагревателей и антиобледенителей, для экранирования деталей элек-

тро- и радиоаппаратуры, а также в производстве шлангов и покрышек, к-рые не должны накапливать зарядов статич. электричества, применяют токопроводящие резины, наполненные ацетиленовой сажей. Из маслостойких резин изготавливают топливные баки, в том числе взрывобезопасные. В последние помещают специальный пенополиуретан, занимающий 3—5% полезного объема бака и препятствующий взрывной волне от разорвавшейся пули достигнуть критической скорости.

В элементах авиационных конструкций больших размеров и невысокой жесткости используют резиновые абляционностойкие теплозащитные покрытия, не разрушающиеся при деформации конструкции. Перспективный материал для таких покрытий — резины на основе кремнийорганич. каучуков, в том числе наполненные полыми микросферами (см. *Пластики с полым наполнителем*), волокнами или сотами. Бутилкаучук, вулканизованный фенолоформальдегидными смолами, может стать заменителем фторопласта в усовершенствованных вытеснительных емкостях систем подачи жидких компонентов топлива при низких темп-рах.

Использование резин для сверхзвуковых самолетов и космич. кораблей ограничено из-за высоких требований к тепло- и морозостойкости материалов, а также к их стойкости в условиях действия радиации и в вакууме. Однако общее потребление каучуков в авиации не уменьшается. Напр., в США к началу 70-х гг. объем использования только кремнийорганич. каучуков, включая фторсилоксановые, достиг 25% от их общего выпуска в стране.

Герметики. Применение *герметизирующих составов* для поверхностной и внутренней герметизации авиационных конструкций позволило увеличить высоту полета до 10 км и более, а также значительно усовершенствовать самолеты — повысить их надежность, уменьшить массу, увеличить дальность полета. Эффективная герметизация кабин, топливных отсеков, воздухопроводов, клепаных и др. соединений оказалась практически возможной с появлением эластичных герметиков на основе каучуков. Невысыхающие пластичные замазки, напр. на основе *полисульфидных каучуков*, использовавшиеся для герметизации кабин высотных самолетов после второй мировой войны, в современных самолетах применяют лишь в неотвественных соединениях. Вместо них используют вулканизирующиеся герметики, обеспечивающие большую теплостойкость соединительного шва и его меньшую чувствительность к перепадам давлений. Требованиям сверхзвуковой авиации отвечают герметики на основе кремнийорганич. каучуков, применяемые для поверхностной герметизации.

Большие и малодоступные поверхности, напр. топливные отсеки, герметизируют вулканизирующимися при обычной темп-ре составами на основе полисульфидных каучуков. Такая герметизация позволяет размещать топливо непосредственно в отсеках фюзеляжа и крыльев, благодаря чему исключается применение резиновых топливных баков. Количество топлива на самолете м. б. при прочих равных условиях увеличено на 30—40%. Для сверхзвуковых самолетов с относительно малыми толщинами крыльев такие герметизированные отсеки — единственно возможные емкости для топлива.

Недостаток герметиков на основе каучуков — низкую адгезию ко многим конструкционным материалам — устраняют модификацией составов, напр. изоцианатами или эпоксидными смолами. Распространено также применение клеевых подслоев, обладающих одинаково высокой адгезией как к герметизируемому материалу, так и к герметику. Герметики с хорошими адгезионными свойствами, напр. на основе полиизобутилена, феноло-формальдегидных и эпоксидных смол, полиуретанов, используют только при герметизации

малонагруженных узлов, т. к. эти герметики значительно изменяют форму и размеры под действием деформаций и при колебаниях темп-ры.

Клеи. Основное назначение клеев в авиастроении — сборка самих самолетных конструкций. Наиболее широко для этой цели применяют термореактивные клеи на основе эпоксидных, полиэфирных и фенольных смол, полиуретанов и их модификаций (см. *Клеи синтетические*). Применение клеев для крепления обшивок фюзеляжа, крыла, стабилизатора и др. элементов со стрингерами и шпангоутами, пено- и сотозаполнителями обусловлено тем, что клеевые соединения, обеспечивая необходимую герметичность, более равномерно, чем заклепочные, болтовые или сварные, распределяют напряжения. Кроме того, склеивание осуществляют по более простой технологии и при значительно более низких темп-рах, чем сварку. Клеевая пленка выполняет одновременно роль демпфера, способствующего гашению вибрации. Благодаря применению клеев для сборки отсеков вертолетных лопастей и крепления их на лонжероне ресурс лопастей увеличился до 1,5—2 тыс. ч. Известны также примеры использования клеев в производстве ракет, космич. кораблей и спутников.

Чисто клеевые соединения наиболее часто встречаются в сочленениях, работающих на сжатие и сдвиг, а также в малоответственных сочленениях, работающих на отрыв. В ответственных элементах авиационных конструкций иногда создают клеезаклепочные и клееболтовые соединения.

Применение клеев ограничивается в нек-рых случаях длительностью сборки. Поэтому при разработке новых клеев значительное внимание уделяется выпуску их в форме, пригодной для быстрого нанесения и формирования клеевого соединения. Напр., при креплении обшивок к сотовым заполнителям в трехслойных конструкциях применяют пленочные клеи. Они представляют собой сухие пленки, к-рые плавятся и отверждаются при нагревании. Высокая производительность *склеивания* этим способом, простота и равномерность нанесения пленки обусловили, в свою очередь, новые конструкторские разработки. В частности, при создании самолета «Боинг-737» использованы двухслойные алюминиевые панели, склеенные пленкой, выполняющей одновременно функции вибропоглотителя и защитного средства при химич. фрезеровании панелей на точно заданную глубину. Склеивание в этом случае происходит при прокатке панелей, тогда как обычная технология предусматривает применение струбции, вакуумных мешков, автоклавов и др. оснастки.

Формирование клеевых соединений удается значительно ускорить при использовании клеев-расплавов. В зависимости от требуемой теплостойкости используют различные термoplastы, чаще всего полиэтилен и политетрафторэтилен, к-рые наносят на соединяемые поверхности в виде порошка, пленки или волокон. После кратковременного нагревания под давлением (обычно несколько $\text{кн}/\text{м}^2$, или $\text{гс}/\text{см}^2$) до темп-ры плавления полимера и последующего охлаждения давление снимают. Такие соединения характеризуются высокой прочностью при сдвиге. Напр., при использовании полиэтилена в конструкциях из алюминиевых сплавов она равна 14,5—29 $\text{Мн}/\text{м}^2$ (145—290 $\text{кгс}/\text{см}^2$).

Лакокрасочные материалы. Ассортимент лакокрасочных материалов для авиастроения насчитывает более 200 наименований. Антикоррозионные лакокрасочные покрытия (см. *Защитные лакокрасочные покрытия*) защищают самолеты от атмосферных воздействий и агрессивных сред (топлив, масел и др.). Коррозия обшивки самолета особенно опасна потому, что толщина ее составляет всего 0,6—1,5 мм . Важное требование к антикоррозионным покрытиям — эффективная защита при малой толщине (при больших толщинах мо-

жет значительно увеличиться масса самолета). Наилучшими эксплуатационными показателями характеризуются полиакриловые покрытия толщиной 15—20 мм (см. *Полиакриловые лаки и эмали*). Такие покрытия типичны для самолетов со скоростью до М2,2. Дальнейшее повышение скорости влечет за собой необходимость повышать теплостойкость покрытий, а также создавать новые покрытия для защиты металлов, вытесняющих алюминиевые сплавы. Предполагают, что для самолетов со скоростями полетов до М3 доминирующую роль будут играть покрытия на основе кремнийорганич. полимеров (см. *Кремнийорганические лаки и эмали*), срок службы к-рых при 315 °С составляет 10 000 ч. Для скоростей порядка М4 наиболее перспективны, по-видимому, полиимидные покрытия, получаемые напылением порошкообразных композиций.

Лакокрасочные материалы на основе пластифицированных полиуретанов, эфиров целлюлозы (см. *Полиуретановые лаки и эмали*, *Эфиры целлюлозные лаки и эмали*) и нек-рых др. пленкообразующих обеспечивают морозостойкость от —40 до —60 °С, полиакриловые — до —100 °С.

Внешние поверхности самолетов подвергаются интенсивной эрозии, особенно в результате соударения с каплями дождя при полетах на больших скоростях. Интенсивные поиски эрозионностойких лакокрасочных покрытий связаны как с опасностью обнажения защищаемой поверхности, так и со стремлением сохранить ровную поверхность, поскольку появление неровности, даже равной 0,01 (отношение глубины неровности к ее длине), приводит к снижению скорости самолета примерно на 1%.

Нанесение лакокрасочных покрытий на тонколистовую обшивку самолета может в 20—25 раз снизить ее вибрацию. Это обусловило поиски эффективных виброгасящих материалов, способных работать в широком диапазоне частот (20—3000 гц) и темп-р (от —50 до ~300 °С). Перспективными считают покрытия на основе теплостойких каучуков, напр. карбораниленсилко-сановых.

Защита внутренних поверхностей самолетов не менее сложна, чем защита внешних, т. к. конденсирующаяся на них влага может не испаряться в течение длительного времени. Кроме того, повторное окрашивание труднодоступной внутренней поверхности осуществляется лишь через ~10 лет. Чаще всего на внутренние поверхности наносят пассивирующие *грунтовки* на основе комбинации эпоксидных смол и полиамидов, пигментированные хроматами стронция или бария.

Терморегулирующие лакокрасочные покрытия устраняют перегрев обшивки самолетов, напр. под действием аэродинамич. потока и интенсивного радиационного облучения (в стратосфере). Такие покрытия должны характеризоваться высокими коэфф. отражения и излучения. Коэфф. отражения покрытий для космич. аппаратов должен быть не менее 0,9. Этому требованию удовлетворяют, напр., кремнийорганич. полимеры, наполненные окислами цинка, титана, циркония. Для снижения темп-ры внутри жилого отсека космич. станции «Скайлэб» внешние элементы тепловой защиты были выполнены из полимерной пленки, металлизированной алюминием и золотом.

Терморегулирующие покрытия, к-рые наносят на внутренние поверхности летательных аппаратов, должны защищать кабины экипажа и пассажирский салон от переохлаждения. Коэфф. излучения в этом случае должен быть не более 0,4. Покрытия с такими свойствами получают из эпоксидно-полиамидных композиций, наполненных чешуйчатым алюминием. В результате старения коэфф. излучения покрытий повышается до 0,7.

Используют также светопоглощающие (для окраски внутренних поверхностей, оптич. приборов и др.) и *светящиеся лакокрасочные покрытия* (для шкал прибо-

ров, стрелок указателей, деталей управления и др.). Лакокрасочные материалы применяют для создания разнообразных маскировочных покрытий (под цвет снега, зелени, ночного неба и др.). Подбирая состав компонентов, добиваются эффекта слияния контура военных самолетов с окружающей средой при визуальном и оптич. наблюдении.

В отделке интерьеров самолетов важную роль играют *декоративные лакокрасочные покрытия*.

Лит.: Вольмир А. С., Павленко В. Ф., Пономарев А. Т., *Механика полимеров*, № 1, 105 (1972); Применение конструкционных пластмасс в производстве летательных аппаратов, под ред. А. Л. Абибова, М., 1971; Павленко В. Ф., *Силовые установки летательных аппаратов вертикального взлета и посадки*, М., 1972; Булатов Г. А., *Пенополиуретаны и их применение на летательных аппаратах*, М., 1970; Пригода Б. А., Кокунько В. С., *Обтекатели антенн летательных аппаратов*, М., 1970; Scow A. L., *SAMPE Journal*, 8, № 2, 25 (1972); Peterson G. P., *ATAA Paper*, № 367, 1, (1971); Wetter R., *Kunststoffe*, 10, № 10, 756 (1970); Johnson Z. P., *Rubber World*, 161, № 6, 79 (1970); *Encyclopedia of polymer science and technology*, v. 1, N. Y.—[a. o.], 1964, p. 568. Г. С. Головкин.

ПОЛИМЕРЫ В АВТОМОБИЛЕСТРОЕНИИ (polymers in motor-car construction, Polymere im Kraftwagenbau, polymères dans l'autoconstruction). Надежность работы автомобиля, его долговечность, комфорт при езде и безопасность движения м. б. обеспечены только при условии применения полимерных материалов — пластмасс, резин, лаков и красок и др.

Потребление пластмассы в зарубежном автомобилестроении (в кг*)

Страна	1965	1970	1975 (прогноз)
США . . .	13,6	45,4	80—100
Великобритания	12,6	30,4	45—50
ФРГ . . .	14,0	30,4	45—50
Япония . . .	—	30,0	40—45
Франция . . .	15,0	40,0	45—50
Италия . . .	17,0	40,0	45—50

* В среднем на 1 автомобиль.

Ниже на примере автомобиля «Фиат-125» показан расход различных пластмасс на одну машину (в кг):

Поливинилхлорид	19,5	Полипропилен	1,4
Полиуретаны	6,0	Полиакрилаты	1,3
Полистирол и сополимеры стирола	6,0	Этролы	1,0
Полиэтилен	4,4	Полиамиды	0,6
Фенопласты	2,1	Прочие пластики	0,5

Из пластмасс изготавливают кузова и кабины автомобилей и их отдельные крупногабаритные детали, разнообразные малогабаритные детали конструкционного и декоративного назначения, тепло- и звукоизоляционные детали и др. Благодаря применению пластмасс улучшается внешний вид автомобиля, уменьшается его масса, снижается шум при езде, совершенствуется конструктивное оформление деталей, увеличивается срок их службы и уменьшается трудоемкость изготовления. Замена металлов и др. традиционных материалов пластмассами при изготовлении деталей сложной конфигурации дает значительный технико-экономич. эффект, т. к. многие детали из пластмасс м. б. получены на автоматизированных установках с минимальными отходами перерабатываемого материала.

Особенно большую перспективу имеет применение пластмасс для изготовления кабин и кузовов и их крупногабаритных деталей, т. к. на долю кузова приходится ок. половины массы автомобиля и ~40% стоимости. Кузова из коррозионностойких пластмасс более надежны и долговечны в эксплуатации, чем металлические (70% автомобилей с металлик. кузовами не выдерживают 10-летнего срока эксплуатации из-за коррозии металла), а их ремонт дешевле и проще.

При изготовлении кабин и кузовов автомобиля наиболее широкое применение находят полиэфирные *стеклопластики* и *слоистые пластики* на основе фенольных смол и тканей из растительных волокон (фе-

лотекстолиты). Методом горячего прессования из стеклопластика изготавливают, напр., кузов легкового автомобиля «Корвет» (США), к-рый монтируют из отдельных формуемых панелей, а также капот и оперение грузового автомобиля «Форд» серии L. Стеклопластик используют также для изготовления кабины грузового автомобиля «Фаун» (ФРГ) и кузова легкового спортивного автомобиля «ВМС» модели 1100 (Великобритания) методом контактного формования. В ГДР выпускается легковой автомобиль «Трабант» с кузовом из фенотекстолита, к-рый монтируют из панелей, получаемых прессованием (см. *Прессование реактопластов*). Как правило, отдельные детали кузова крепятся на металличес. каркасе. Ведутся также работы по созданию кабин и кузовов без такого каркаса.

Для изготовления кузовов применяют также сополимер АБС (см. *Стирола сополимеры*) и жесткие *пенополиуретаны*. Напр., кузов автомобиля «Диана-6-Мексари» (Франция) состоит из 11 деталей, получаемых *вакуумформованием* сополимера АБС. В ФРГ имеются опытные образцы легкового кабриолета «УАК» (масса 65 кг) из пенополиуретана.

Несмотря на отмеченные выше преимущества пластмасс перед металлами, они не получили еще широкого распространения в производстве крупногабаритных деталей автомобиля, гл. обр. из-за недостаточной жесткости (низкого модуля Юнга) и сравнительно невысокой атмосферостойкости, напр. у сополимера АБС.

Наиболее широко пластмассы применяют в производстве деталей внутренней отделки салона автомобиля, особенно его передней части. При изготовлении декоративных деталей пластмассы окрашивают в массу или металлизуют. На наружные выдовые детали металл наносят трудоемким, но позволяющим получать более износостойкие покрытия гальванич. способом, на внутренние детали — вакуумным способом (см. *Металлизация пластмасс*).

Из пластмасс изготавливают детали двигателя, трансмиссии, шасси. При использовании пластмасс в подшипниках скольжения уменьшается трудоемкость обслуживания автомобиля, т. к. подшипники с вкладышами из пластмассы и консистентной смазкой, к-рую закладывают во время сборки, не требуют периодич. смазки при пробеге автомобиля до 80—100 тыс. км.

Ниже приведены примеры использования пластмасс в производстве малогабаритных комплектующих деталей автомобиля.

Из *поливинилхлорида* изготавливают шланги для омывателя ветрового стекла, сиффоны, изоляцию электропроводов, мягкие ручки, кнопки, канты, прошивы и др. Для звукоизоляции, защиты днища кузова от коррозии, герметизации сварных швов внутри кузова, препятствующей проникновению воды и пыли, уплотнения желобка водослива, склеивания фильтрующих элементов масляных фильтров с верхней и нижней картонными крышками, изготовления прокладок воздушного фильтра и др. широко используют поливинилхлоридные *пластизоли* (см. *Пасты полимерные*). *Поливинилхлоридными пленками* отделяют потолок, сиденья, дверную и боковую обшивку салона.

Вследствие повышения требований к безопасности при езде большое внимание уделяют отделке салона эластичными *пенополиуретанами*. При замене традиционных пружинных сидений подушками из этого пенопласта повышается боковая устойчивость сиденья, комфорт, надежность опоры и благодаря этому уменьшается утомляемость водителя при длительных поездках. Производство подушек из *пенополиуретана* м. б. автоматизировано. Из полужесткого пенополиуретана изготавливают стойки ветрового стекла, щитки приборов, подлокотники, внутренние дверные панели, противосолнечный козырек и др.; из *монолитных полиуретанов* — подшипники скольже-

ния рулевого управления, подвески, ремни привода распределительного вала, амортизатор рулевого механизма.

Сополимер АБС используют в производстве вентиляционных решеток, картера системы охлаждения, колпаков колес, щитка приборов, дверных карманов, чехлов для сидений, перчаточного ящика автомобиля «BMW». Этот сополимер используют также для облицовки радиатора, вентиляционных отверстий, эмблем.

Некоторые зарубежные фирмы («Дженерал моторс» — США, «Фиат» — Италия, «Тайота» — Япония) устанавливают на автомобилях решетки радиаторов из сополимера АБС, хорошо окрашиваемого в массу (эти детали изготавливают также из наполненных стекловолокном полиамидов и полипропилена). Трудоемкость их изготовления из пластмасс в 4—5 раз меньше, чем из металла. Решетки радиаторов из пластмассы, устанавливаемые на машинах США, металлизуют гальваническим способом, на европейских — окрашивают в массу; в последнем случае повышается безопасность при езде вследствие уменьшения бликов.

Полипропилен используют для изготовления вентиляционных трубопроводов, лопастей вентиляторов, педалей акселератора, а также для облицовки дверей; из этого полимера изготавливают ручки, крючки и др.

Полиметилметакрилат — основной полимер для изготовления деталей внутрисалонного освещения, защитных колпаков фонарей заднего света. Пластмассы на основе ацетобутирата целлюлозы используют для облицовки рулевого колеса, изготовления кнопок управления, а также разнообразных декоративных деталей. Из полиамидов изготавливают лопасти вентиляторов, подшипники, топливopроводы, направляющие сидений, детали дверных замков, из полиэтилена — топливные баки (емкостью до 100 л), уплотнительные прокладки, облицовку дверей, багажников, из поликарбоната — крышку ступицы колеса, внутренние осветители, изоляторы и крышки, облицовку репродукторов, плафоны.

Политетрафторэтилен применяют для изготовления втулок подшипников скольжения, фенпласты — для электроизоляционных деталей системы зажигания и др. Из полиэфирного стеклопластика, помимо крупногабаритных деталей, изготавливают картер системы отопления и защитные трубы.

Резины. К важнейшим и наиболее материалоемким резиновым изделиям для автомобилестроения относятся шины (подробно об их типах и конструкции см. Шины). Большое значение в этой отрасли промышленности имеют также многочисленные *резино-технические изделия*, от качества которых во многом зависит надежность работы автомобиля.

Наряду с резинами на основе натурального, бутадиен-стирольного, бутадиен-нитрильного, хлоропренового, некоторых бутадиеновых каучуков (см. *Каучук натуральный, Каучуки синтетические*), к-рые издавна используют в автомобилестроении, большое значение приобрели резины из новых каучуков специального назначения. Так, из *фторсодержащих каучуков* изготавливают уплотнители, эксплуатируемые при темп-рах до 200 °С, из *кремнийорганических каучуков* — уплотнители и манжеты, работающие в контакте с консистентными смазками при темп-рах от —50 до 180 °С, а также амортизирующие и теплоизоляционные материалы, напр. пористые уплотнители.

Значительное распространение в автомобилестроении получили масло-, свето- и озоностойкие *акрилатные каучуки*, из к-рых изготавливают манжеты, диафрагмы, радиаторные рукава и др. Из атмосферо- и химстой-

ких *этилен-пропиленовых каучуков* получают губчатые и монолитные оконные и дверные прокладки, манжеты для тормозных систем, шланги радиаторов, пневматич. амортизаторы, детали рессор и др., из высокопрочных и износостойких *уретановых каучуков* — вкладыши рулевых тяг, крестовины карданных валов, подушки амортизаторов, диафрагмы тормозов и др. Весьма перспективны для применения в производстве уплотнительных автомобильных деталей *эпихлоргидриновые каучуки* (см. *Эпоксидные каучуки*), превосходящие бутадиеннитрильные по маслостойкости, а акрилатные — также и по свето- и озоностойкости.

Помимо твердых каучуков, в производстве некоторых автомобильных деталей применяют латексы. Напр., из бутадиен-стирольных латексов изготавливают губчатые подушки сидений (см. *Губчатые резины*). Малоответственные изделия, напр. коврики для салонов автомобиля, изготавливают из регенерата резины (см. *Регенерация резины*).

Получили распространение резино-тканевые изделия, напр. приводные и вентиляторные ремни, с полиамидными и высокопрочными вискозными волокнами, применение к-рых позволило существенно повысить эксплуатационные свойства изделий.

Лакокрасочные материалы. Эти материалы, применяемые для грунтования и окончательной отделки металлич. поверхностей, должны образовывать покрытия, к-рые надежно защищают металл от коррозии (см. *Защитные лакокрасочные покрытия*), обладают высокой твердостью, эластичностью, ударопрочностью, термостойкостью. Особенно большой интерес для автомобилестроения представляют полиакриловые эмали (см. *Полиакриловые лаки и эмали*), в том числе пигментированные металлич. порошками различных цветов, придающими покрытиям красивый металлич. блеск, а также полиуретановые эмали, образующие атмосферостойкие покрытия (см. *Полиуретановые лаки и эмали*).

Для нанесения лакокрасочных материалов в автомобилестроении особенно широко используют метод пневматич. распыления, а также окунание и обливание. Водорастворимые лакокрасочные материалы (см. *Водорастворяемые грунтовки и эмали*) наносят методом электроосаждения (о методах нанесения см. *Лакокрасочные покрытия*).

Большую перспективу для автомобилестроения имеет получение защитных и декоративных покрытий методом *напыления* с применением *порошковых красок*.

Лит.: Масина М. А., Алексеев В. Н., Мотовилин Г. В., Автомобильные материалы, М., 1971; Малышев Г. А., Езерский А. Н., Основы проектирования и производства деталей из пластмасс в автомобилестроении, М., 1963; Кауч. и рез., № 6, 52 (1971); Экспресс-информация. Автомобилестроение, № 7, 14 (1970); № 40, 29 (1973); № 43, 10 (1973); Automobilwirtschaft, № 5, 295, 298 (1971); Kunststoffe, № 10, 738 (1970); Automotive News, № 8, 24 (1969); J. P. D. (Italia) № 20026, с. 13, (1970); Kunststofftechnik, 11, № 9, 395 (1970); Des News, 2, № 26, 25 (1971); Rubb. World, 156, № 2, 107 (1969); Автомобильная промышленность, № 11, 41 (1969); там же, № 11, 41 (1970). В. М. Ильин.

ПОЛИМЕРЫ В МАШИНОСТРОЕНИИ (polymers in machine-building, Polymere im Maschinenbau, polymères dans construction des machines). Полимеры занимают одно из ведущих мест среди конструкционных материалов для машиностроения. Так, потребление пластмасс в этой отрасли становится соизмеримым (в единицах объема) с потреблением стали. Непрерывно возрастает также применение лакокрасочных материалов, синтетич. волокон, клеев, резины и др.

Целесообразность использования полимеров в машиностроении определяется, прежде всего, возможностью удешевления продукции. При этом улучшаются также важнейшие технико-экономич. параметры машин — уменьшается масса, повышаются долговечность, надежность и др. В результате внедрения полимеров высоко-

бождаются ресурсы металла, а благодаря уменьшению отходов при переработке существенно повышается коэфф. использования материалов (средние значения коэфф. использования пластмасс примерно в 2 раза выше, чем для металлов).

Основные достоинства полимерных конструктивных материалов — высокая уд. прочность (отношение прочности к плотности), хим- и износостойкость, хорошие диэлектрич. характеристики. Свойства этих материалов можно варьировать в широких пределах модификацией полимеров или совмещением их с различными ингредиентами. В частности, при введении в полимеры соответствующих наполнителей (см., напр., *Наполнители пластмасс*) можно получать фрикционные и антифрикционные материалы, а также материалы с токопроводящими, магнитными и др. специальными свойствами.

К недостаткам полимерных материалов относятся склонность к старению и деформированию под нагрузкой (*ползучесть*), зависимость прочностных характеристик от режимов нагружения (темп-ра, время), сравнительно невысокая теплостойкость, относительно большой температурный коэфф. линейного расширения, изменение размеров при воздействии на материал влаги или агрессивных сред.

Из *пластических масс* изготавливают обширный ассортимент деталей и узлов машин, а также технологич. оснастку различного назначения (см. таблицу).

Основные области применения пластмасс в машиностроении

Виды деталей, узлов машин и технологич. оснастки	Условные номера пластмасс
Зубчатые и червячные колеса	1, 6, 10—16
Шкивы, маховички, рукоятки, кнопки	1, 4, 13—16
Ролики, катки, бегуны	1, 5, 6, 11, 16
Подшипники скольжения	1—3, 6, 8—16
Направляющие станков	1, 9, 15
Детали подшипников качения	1, 11, 12
Тормозные колодки, накладки	13, 14, 16
Трубы, детали арматуры, фильтры масляных и водных систем	2, 5, 6, 11, 17
Рабочие органы вентиляторов, насосов и гидромашин	1, 2, 5, 6, 10, 11, 17
Уплотнения	1—3, 5, 6, 10
Кожухи, корпуса, крышки, резервуары	2, 4—8, 11, 13, 17
Детали приборов и автоматов точной механики	1, 2, 5, 6, 10—14
Волты, гайки, шайбы	1, 2, 4, 5, 6, 10—14
Пружины, рессоры, кулачковые механизмы, клапаны	1, 5, 6, 11, 12, 15, 17
Крупногабаритные элементы конструкций, емкости, лотки и др.	2, 5, 7, 17
Электроизоляционные детали, панели, щитки, корпуса приборов	1—17
Светопрпускающие оптич. детали (линзы, смотровые стекла и др.)	2, 4, 6—8, 11
Копиры, контрольные шаблоны	2, 5, 6, 9
Холоднолистовые штампы	8, 9, 13, 17
Литейные модели	7—9, 13, 17

Примечание: 1—полиамиды, 2—полиэтилен, 3—фторопласты, 4—аминопласты, 5—поливинилхлорид, 6—полипропилен, 7—полистирол, 8—полиакрилаты, 9—эпоксипласты, 10—пентапласты, 11—поликарбонаты, 12—полиформальдегид, 13—фенопласты, 14—волокниты, 15—текстолит, 16—древесные пластики, 17—стеклопластики.

Ниже рассматриваются примеры использования полимерных материалов в производстве деталей общемашиностроительного назначения (подшипники, зубчатые колеса, ремни, шкивы и др.). О специфике применения этих материалов в различных отраслях машиностроения см. *Полимеры в авиационном, Полимеры в автомобилестроении, Полимеры в пищевой промышленности, Полимеры в судостроении, Полимеры в электротехнике, Полимеры на железнодорожном транспорте.*

Для изготовления подшипников скольжения и используют разнообразные материалы, обладающие большой износостойкостью и низким коэфф. трения (см. *Антифрикционные полимерные материалы*),

а также теплостойкостью, стабильностью размеров в условиях эксплуатации и длительным сроком службы при больших значениях несущей способности (произведения допустимых нагрузки и скорости скольжения). Износостойкость, несущая способность и др. свойства подшипниковых материалов резко повышаются при введении в них наполнителей (при наполнении фторопласта-4 скрытокристаллич. графитом износостойкость возрастает в 1000 раз). Подшипники из графитонаполненного фторопласта-4 могут работать без смазки, а также в агрессивных средах (см. *Графитопласты*).

Основные требования к пластмассам для зубчатых колес — высокие контактная прочность и сопротивление изгибу, износостойкость, демфирующая способность, динамич. выносливость, стабильность размеров. При использовании пластмасс, удовлетворяющих этим требованиям, повышается долговечность колес, в среднем в 1,5 раза снижается уровень шума, уменьшается чувствительность передачи к наличию смазки, снижаются требования к точности изготовления колеса. Однако единственный зуб из полиамида со стандартным контуром по статич. прочности уступает зубьям из алюминия, улучшенной или закаленной стали соответственно в 1,4, 3—5 и 7 раз. Деформация зубьев из пластмассы достигает десятых долей мм, а размеры контактной площадки становятся соизмеримыми с размером зуба. Все же благодаря новым технологич. и конструктивным решениям удалось расширить области применения зубчатых колес из пластмасс, увеличить их несущую способность, повысить кинематич. точность, износостойкость и др. Армирование колес из пластмасс металлом (из него изготавливают ступицы, диск, венцы и др. элементы) позволяет наиболее эффективно использовать достоинства обоих материалов.

Пластмассы все более широко используют вместо нержавеющих сталей и др. материалов в волновых передачах, отличающихся компактностью и большими передаточными отношениями (например, от 64:1 до 320:1), а также для изготовления звездочек в цепных передачах.

Плоские, клиновые и зубчатые ремни из пластмасс (полиамидов, поливинилхлорида), а также из резины (см. *Резино-технические изделия*) м. б. использованы для передачи даже значительных мощностей. В отличие от ремней из традиционных материалов, ремни из полимерных материалов можно эксплуатировать в агрессивных средах без применения натяжных роликов. Многослойные ремни шириной 10—1200 мм, армированные синтетич. волокнами, м. б. использованы для передачи мощностей до 3600 квт при скоростях 50—80 м/сек.

Применение в ременных передачах прочных и износостойких шкивов из пластмасс, характеризующихся малой плотностью, высоким коэфф. сцепления с ремнем, стабильностью размеров, позволяет уменьшить инерционные силы, увеличить срок службы ремней, сократить мощность, потребляемую станком, а в некоторых случаях повысить тяговую способность передачи. Использование полимерных материалов для футеровки блоков и барабанов подъемных устройств повышает коррозионную стойкость этих деталей и увеличивает долговечность канатов.

Использование труб из полимерных материалов вместо металлических приводит к упрощению их монтажа вследствие снижения массы, уменьшению гидравлич. потерь и расхода мощности на транспортировку материалов, увеличению пропускной способности труб, повышению срока службы (особенно в агрессивных средах, в земле и воде) и стойкости к гидравлич. удару. Применение прозрачных труб позволяет, кроме того, визуально наблюдать за движением продукта. О трубах из полимерных материалов см. также *Полимеры в сельском и водном хозяйстве, Полимеры в строительстве.*

Основным материалом для уплотнительных прокладок, к-рые, помимо высокой износостойкости, должны обладать эластичностью, а также стойкостью в различных агрессивных средах, служат резины на основе хлоропренового, бутадиенитрильного, кремнийорганич., фторсодержащих и др. каучуков специального назначения (см. *Каучуки синтетические, Резино-технические изделия*). Для уплотнения подвижных соединений или соединений, к-рые подвергаются действию высоких давлений, используют обычно уплотнители из пластмасс.

Полимерные материалы применяют для фиксации резьбовых соединений, осуществляемой различными способами: использованием гаек из пластмасс, нарезку на к-рых создают при винчивании в них металл. болтов, применением шайб и вкладышей из пластмасс, а также с помощью быстроотверждающихся компаундов (см. *Компаунды полимерные*). Эти способы фиксации обеспечивают повышение срока службы резьбовых соединений, выполняющих одновременно функции уплотнительных элементов.

Эпоксидные и акрилатные компаунды применяют в качестве универсальных компенсаторов погрешностей при сборке узлов машин и приборов. Благодаря их использованию процесс сборки (напр., редукторов) сводится к установке деталей с требуемой точностью и заливке компаундом пространства между сопрягаемыми деталями. Заполняя зазоры, компаунд компенсирует все погрешности обработки и сборки деталей. Применение компенсаторов позволяет на 2—3 класса расширить допуски на изготовление поверхностей, снизить себестоимость обработки деталей, уменьшить трудоемкость их сборки. Заданная точность замыкающего звена сборочных размерных цепей м. б. обеспечена за одну выверку.

С помощью клеев (см. *Клеи синтетические*) удалось создать сборные зубчатые колеса из металлов и пластмасс, упростить сборку узлов подшипников, удешевить ремонт машин, повысить их надежность. Напр., в результате применения направляющих с приклеенными накладками из антифрикционных материалов повысились эксплуатационные свойства станков и упростился их ремонт. Использование синтетич. клеев при изготовлении магнитных плит привело к улучшению их электроизоляционных свойств.

Технологическая оснастка из пластмасс (кондукторы для сверления деталей, шаблоны для контроля деталей сложной конфигурации, штампы, приспособления для разметки и др.) легче, дешевле, проще в изготовлении, чем аналогичная металлическая. Эксплуатационные свойства такой оснастки повышаются при ее армировании металлами, применением в качестве наполнителей металл. волокон или металлизацией рабочих поверхностей (см. *Металлизация пластмасс*). Из пластмасс изготавливают различную литейную оснастку. Так, в пром-сти широко используют метод литья деталей по выжигаемым моделям из *пенполистирола*; из фенопластов изготавливают формовочные смеси, оболочковые формы и стержни. Полимерные материалы служат связующим в абразивном инструменте (напр., при изготовлении термо- и водостойких шлифовальных шкур).

Важное народнохозяйственное значение имеет применение лакокрасочных и др. полимерных материалов для антикоррозионной защиты металл. конструкций при их сооружении, транспортировке, консервации и эксплуатации, а также для декоративной отделки и придания специальных свойств (электроизоляционных, антифрикционных и др.). Объем потребления таких материалов составляет ~30% общего потребления полимерных материалов в машиностроении. См. *Лакокрасочные покрытия, Антикоррозионные полимерные покрытия, Защитные лакокрасочные покрытия, Нанесение.*

Лит.: Коган А. М., Рахлин И. В., Экономика производства изделий из пластмасс, М., 1974; Альшиц И. Я., Анисимов Н. Ф., Благов Б. Н., Проектирование деталей из пластмасс, М., 1969; Бокун М. Н., Пыплавков О. Г., Расчет и конструирование деталей из пластмасс, М.—Л., 1966; Воробьев Ю. А., Бжедукова Е. Ф., Допуски и посадки деталей из пластмасс, М., 1964; Основы конструирования изделий из пластмасс, под ред. Э. Бэра, пер. с англ., М., 1970; Кестельман Н. И., Кестельман В. Н., Номаграммы по расчету и конструированию пластмассовых деталей машин, М., 1970; Полимеры в машинах, М., 1968; Суrowsк В., Худзинский М., Применение пластмасс в машиностроении, пер. с польск., М., 1965; Бегиджанова А. И., Крейндин Л. М., Применение пластмасс в тракторном машиностроении, М., 1970; Генель С. В., Кестельман Н. Я., Кестельман В. Н., Полимерные материалы в лицевом машиностроении, 2 изд., М., 1969; Мирзоев Р. Г., Пластмассовые детали машин и приборов, 2 изд., Л., 1971; Белый В. А., Свириденко А. И., Щербаков С. В., Зубчатые передачи из пластмасс, Минск, 1965; Кестельман В. Н., Короб А. Д., Пластмассовые шкивы и клиноременные передачи, М., 1968; Пластмассы в подшипниках скольжения, М., 1965; Поликарбонат в машиностроении, М., 1972; Иванов Ю. М., Пластмассовая технологическая оснастка к станкам, М., 1964; Штурман А. А., Холоднотвердеющие акриловые пластмассы в инструментальном производстве, М., 1964; Рахлин И. В., Экономика применения пластмасс в машиностроении, М., 1973.

В. А. Белый, В. Н. Кестельман,

И. В. Рахлин, А. И. Свириденко.

ПОЛИМЕРЫ В МЕДИЦИНЕ (polymers in medicine, Polymere in Medizin, polymères dans médecine).

Содержание:

Особенности применения полимерных материалов в медицине	924
Полимеры медико-технического назначения	925
Полимеры, используемые в восстановительной хирургии	926
Сердечно-сосудистая хирургия	927
Хирургия внутренних органов и тканей	928
Травматология и ортопедия	928
Офтальмология	929
Стоматология и челюстно-лицевое протезирование	929
Полимеры, используемые в функциональных узлах хирургических аппаратов	930
Полимеры направленного биологического действия	930
Крове- и плазмазаменители	931
Пролонгаторы	932
Полимерные лекарственные вещества	933
Вспомогательные вещества для создания различных лекарственных форм	934

Особенности применения полимерных материалов в медицине

Полимерные материалы, находящиеся в контакте с биологич. средами живого организма, могут растворяться в этих средах без изменения мол. массы или подвергаться биодеструкции по след. основным механизмам: 1) гидролиз с образованием макромолекулярных осколков и мономерных продуктов; 2) каталитич. гидролиз под влиянием ферментов; 3) фагоцитарное разрушение (защитная клеточная реакция организма на инородное тело). В реальных условиях скорость биодеструкции, по-видимому, обусловлена суммарным воздействием указанных факторов.

Биологич. активностью полимерных материалов связана с образованием продуктов биодеструкции, а также с присутствием в полимерах остаточных мономеров и добавок (пластификаторов, стабилизаторов, красителей, наполнителей, эмульгаторов, инициаторов и др.).

Среди многочисленных проблем санитарно-химич. исследований особое значение имеют следующие: 1) выявление токсикологич. опасности полимерных материалов на основании качественного и количественно-определения состава низкомолекулярных продуктов; 2) изучение закономерностей миграции примесей из полимеров в зависимости от их химич. природы и сред живого организма; 3) исследование процессов метаболизма, изменений функциональных систем организма, путей выведения из него продуктов биодеструкции. См. также *Санитарно-гигиеническая характеристика полимерных материалов.*

Особое значение имеет токсикологич. оценка полимерных материалов, применяемых в медицине в условиях непосредственного контакта с живым организмом. Необходимость тщательной токсикологич. оценки полимеров, даже обладающих высокой химич. стойкостью и инертностью, связана с тем, что процессы их переработки часто осуществляются при темп-рах, близких или превосходящих начальные темп-ры разложения этих полимеров (табл. 1). Продукты термической и термоокислительной деструкции могут присутствовать в материале в сорбированном виде и оказывать токсич. воздействие на организм, к-рое непосредственно не связано с химич. природой и структурой исходного полимера.

Имплантиция в организм животных ряда полимерных материалов, не обладающих общетоксич. действием, может приводить к возникновению злокачественных опухолей. Так, через 6—8 мес после имплантации в различные органы крыс гладких пластинок из полиэтилена, поливинилхлорида, фторопласта, полиакрилатов, полиамидов, кремнийорганич. каучука и др. наблюдалось возникновение злокачественных опухолей. Однако такое бластоматозное действие наблюдалось лишь на мелких животных (крысы, мыши, хомяки, морские свинки), причем аналогичным образом в этих условиях проявляли себя такие инертные материалы, как стекло, благородные металлы. Установлено

Таблица 1. Допустимые темп-ры переработки полимерных материалов при производстве изделий медицинского назначения

Наименование материала	Темп-ра, °C		Способ переработки
	разложения (начальная)	переработки (максимальная)	
Полиамиды	150	280	Прядение Вальцевание, сварка
Поливинилхлорид	150	160	
Полиметилметакрилат	300	225	Литье под давлением
Полипропилен	280	260	
Полиорганосилоксаны	260	210	Прессование Литье под давлением
Полистирол	250	205	
Политетрафторэтилен	300	375	Спекание Вальцевание
Полиэтилен	100	120	
		250	Литье под давлением

также, что имплантация полимеров в виде порошка или перфорированных пластин не вызывает образования опухолей и оказывает слабый бластоматозный эффект. Большинство исследователей считает, что бластомогенное действие биоинертных полимеров обусловлено не их химич. природой, а механич. длительным раздражением стенок соединительнотканной капсулы, возникающей вокруг имплантированного материала, и нарушением нормального обмена в ней.

Полимеры медико-технического назначения

Применение полимеров для изготовления изделий медицинской техники позволяет осуществлять серийный выпуск инструментов, предметов ухода за больными, специальной посуды и различных видов упаковок для лекарств, обладающих рядом преимуществ перед аналогичными изделиями из металлов и стекла: экономичностью, в ряде случаев — повышенной стойкостью к воздействию различных сред, возможностью выпуска изделий разового использования и др. Основными требованиями, предъявляемыми к полимерам и материалам на их основе, используемым в производстве изделий медицинской техники, являются: необходимый комплекс физико-механич. свойств, зависящий от конк-

ретного назначения материала; повышенная химич. стойкость, обуславливающая стабильность изделий под воздействием жидких сред, в том числе стерилизующих жидкостей; минимальное содержание низкомолекулярных примесей, стабилизаторов, катализаторов и др.

Таблица 2. Ассортимент и области применения полимерных материалов медико-технического назначения

Наименование материала	Области применения
Полиэтилен высокой плотности	Детали медицинских приборов и инструментов, предметы ухода за больными, лабораторное оборудование, футляры-стерилизаторы, пробирки, пипетки и др.
Полиэтилен низкой плотности	Мягкие емкости различного назначения, соединительные трубки, шприц-тюбики, протезно-ортопедич. изделия, бачки для гамма-глобулина
Полиамиды	Детали медицинских приборов и инструментов, воронки, трубки, оправы очков, переходные
Поликарбонат Фторопласт-4	Протезно-ортопедич. изделия Медицинские инструменты и их детали, зонды, катетеры, канюли, емкости различного назначения, лабораторная посуда, предметы ухода за больными
Пластикат	Эластичные медицинские инструменты—катетеры, бужи пищеводные, трахеотомич. трубки, системы для взятия и переливания крови, клеенка
Полистирол	Шприцы разового использования, чашки Петри, футляры, упаковка для лекарственных препаратов
Ацетобутират-целлюлозный и ацетилцеллюлозный этролы	Оправы корректирующих очков, линзы защитных и солнцезащитных очков
Полипропилен нестабилизированный	Детали медицинских приборов и аппаратов

технологич. добавок; отсутствие запаха; способность выдерживать тепловую стерилизацию (в том числе автоклавирование) и радиационную стерилизацию; стабильность состава жидких медицинских препаратов, находящихся в контакте с полимерным материалом, и др. В табл. 2 приведен ассортимент и области применения полимерных материалов, разрешенных к применению для изготовления изделий медицинского назначения.

Полимеры, используемые в восстановительной хирургии

Полимерные материалы, применяемые в восстановительной хирургии, предназначены для постоянной или временной замены пораженных или утраченных тканей и органов живого организма. Требованиями, предъявляемыми к таким полимерам, являются физиологич. безвредность, отсутствие токсичности и канцерогенных свойств, минимальное раздражающее действие на контактирующие с полимером ткани и др. Кроме того, конкретные области применения полимеров при протезировании тканей и органов предъявляют разнообразные и жесткие требования по комплексу физико-химич. и механич. свойств.

Биоинертные полимеры предназначены для длительного обеспечения функционирования органов и тканей. Такие полимеры должны обладать высокой устойчивостью к воздействию сред организма, не изменять своих первоначальных характеристик при многократных деформациях, допускать тепловую, радиационную и химическую стерилизующую обработку.

Биоассимилируемые полимеры используют для временного обеспечения функционирования органа на период регенерации тканей. Биоассимилируемые материалы должны обладать способностью растворяться или разрушаться под влиянием жидких сред с образованием нетоксичных продук-

тов, ассимилируемых тканями, с последующим выведением их из организма. Скорость превращения твердых биоассимилируемых полимеров в жидкие продукты под влиянием биологич. среды должна соответствовать скорости регенерации тканей организма и составлять от нескольких недель при протезировании мягких тканей до нескольких месяцев при протезировании костных тканей. В табл. 3 приведен ассортимент полимерных материалов, используемых для внутреннего протезирования.

Таблица 3. Ассортимент и области применения полимеров, используемых для внутреннего протезирования и создания функциональных узлов «искусственных органов»

Наименование материала	Области применения
Полиэтилен низкой плотности	Изделия, контактирующие с тканями организма
Полиакролуктам (капрон)	Протезно-ортопедич. изделия, хирургич. нити, изделия, контактирующие с тканями организма
Поликарбонат	Корпуса и детали искусственных желудочков и стимуляторов сердца
Политетрафторэтилен (фторопласт-4)	Протезы сосудов, клапанов сердца, фетр для реконструктивных операций на сердце
Полипропилен	Детали искусственных клапанов сердца, протезы сосудов
Полиэтилен-терефталат (лавсан)	Изделия для внутреннего протезирования и восстановительной хирургии — сетки, нити, протезы кровеносных сосудов, ленты для пластики связок и сухожилий
Полиметилметакрилат	Изделия для кератопротезирования, детали аппаратов «искусственная почка», «сердце — легкие» и др.
Кремнийорганич. каучук Цианакрилатный клей	Изделия для внутреннего протезирования, детали аппаратов искусственных органов Бесшовное соединение тканей организма при хирургич. операциях

Сердечно-сосудистая хирургия. Использование полимеров в этой области хирургии связано в первую очередь с протезированием клапанов сердца и сосудов. С этой целью в клинич. практике используют след. полимерные материалы: для протезирования сосудов — волокна из фторированных полиолефинов (фторлон), полипропилена, полиэфирные волокна (лавсан); для клапанов сердца — кремнийорганические (силиконовые) каучуки, полипропилен, волокна из фторлона. В экспериментальных моделях искусственного сердца широко используют поликарбонат. При нек-рых реконструктивных операциях на сердце применяют войлок различной плотности из фторлона (см. также *Медицинские нити*).

Помимо общехирургич. требований к материалам, применяемым для протезирования сердца и сосудов, предъявляются и специфич. требования: они не должны вызывать гемолиз (разрушение) крови и образование тромбов.

Ряд полимеров, таких как полиамиды, полистирол, способствуют тромбообразованию. Лавсан, политетрафторэтилен, полиэтилен, полиуретаны не влияют на процесс тромбообразования, а нек-рые из полимеров даже задерживают образование тромбов (кремнийорганич. каучук, поливинилпирролидон и др.). Большое влияние на скорость тромбообразования оказывает состояние поверхности полимерного материала. Имеются данные о влиянии на интенсивность тромбообразования электрич. потенциала поверхности материала, а также его смачиваемости.

Проводятся работы по приданию антитромбогенности различным группам полимеров. Установлено, что эффект тромбообразования можно подавить путем нанесения на поверхность имплантируемых материалов коллоидного графита, обработкой стиролсульфокислотой, этиленглином, гепарином и др. (табл. 4).

Таблица 4. Влияние химической природы полимеров и обработки их поверхности гепарином на время свертывания крови

Наименование материала	Время свертывания крови, мин		Содержание гемоглобина через 4 ч, мг%	
	необработанная поверхность	обработанная поверхность	необработанная поверхность	обработанная поверхность
Полистирол	9	1440	16	50
Полиэтилен	11	1440	25	200
Поливинилхлорид	12	40	10	14
Целлофан	6	60	600	600
Натуральный каучук	10	60	13	—
Бутадиен-винилпирридиновый каучук	12	60	37	75
Этилен-пропиленовый каучук	5	60	15	20
Кремнийорганический фторсодержащий каучук	18	60	15	20
Кремнийорганич. каучук	15	60	5	40

Хирургия внутренних органов и тканей. Хотя операции на легких, пищеводе, кишечнике, мочевыводящих путях и др. с применением полимерных материалов сравнительно многочисленны, большинство из них все еще носит характер экспериментальных работ, и лишь сравнительно небольшой круг материалов нашел широкое клинич. применение. К таким материалам в первую очередь следует отнести клеящие композиции на основе эфиров цианакриловой кислоты (см. *Полиакриловые клеи*). Соединение тканей при различных хирургич. операциях с помощью клея — значительный шаг в совершенствовании медицинских методов, т. к. обеспечивает герметичность соединения, возможность резкого сокращения количества накладываемых швов и даже бесшовного соединения, ускорение операций и сокращение времени заживления ран.

Большое количество операций на диафрагме, при лечении грыж, замещении дефектов тканей брюшной стенки, закрытии дефектов пищевода и др. осуществляется с применением сетчатых материалов из капронового волокна, полиэфирных волокон, волокон из полипропилена и фторлона. Имеются сообщения об успешном протезировании желчных протоков, мочеточников с помощью трубок из полиэтилена, пластифицированного поливинилхлорида, кремнийорганич. каучуков. Однако ряд исследователей отмечает, что применение протезов из указанных материалов дает лишь временный положительный эффект, т. к. в большинстве случаев наблюдается «инкрустация» протезов солями, приводящая к последующей их закупорке.

Весьма актуальная проблема хирургии легких — восстановительные операции на трахеях, бронхах, а также операции, связанные с необходимостью заполнения послеоперационных полостей. Помимо клеев, при этих операциях могут широко использоваться вспененные и гелеобразные композиции на основе биоинертных и биосовместимых полимеров. Имеются данные о положительном опыте применения полиорганосилоксанов (моноклитных и вспененных) для пломбирования послеоперационных полостей, восстановления формы грудной железы и др.

Травматология и ортопедия. Для создания различных изделий внешнего протезирования (протезов конечностей, ортопедич. вкладок, туторов и др.) широкое применение находят полиэтилен, поливинилхлорид, стеклопластики, жесткие и эластичные пенопласты. Применение полимеров для указанных целей позволяет резко облегчить протезы, улучшить их функциональные, гигиенич. свойства и внешний вид.

Широкое развитие получили работы по созданию полимеров для внутреннего протезирования суставов, участков костей, сухожильных и мышечных связок.

Имеется положительный опыт применения полиэтилена высокого и низкого давления, полиметилметакрилата и поликарбоната для изготовления протезов коленных и бедренных суставов. Установлена целесообразность применения комбинированных протезов, в к-рых наряду с металлич. деталями используют части из полиолефинов. Полимеры с низким коэфф. трения можно наносить на поверхность металлич. протезов суставов для улучшения их функциональных свойств.

Для замены сухожилий и связок применяют лавсановые ленты. Закрытие дефектов черепа осуществляют с помощью пастообразных, отверждающихся без нагревания композиций на основе акриловых полимеров и сополимеров.

Актуальная проблема травматологии — создание различных соединительных элементов (штифтов, скоб) из биосовместимых полимеров. Это позволит отказаться от операций по извлечению этих элементов после завершения регенерации костных тканей. Важной задачей является также разработка клеевых композиций, обеспечивающих высокую прочность склеивания костных тканей.

Офтальмология. К полимерным материалам, применяемым в офтальмологии, помимо общехирургических требований, предъявляются требования по прозрачности, смачиваемости поверхности слезной жидкостью, устойчивости к воздействию жидких сред конъюнктивы глаза и др.

Для создания искусственных хрусталиков и радужной оболочки глаза применяют акриловые полимеры, для искусственного стекловидного тела — гелеобразные кремнийорганич. композиции. Большой лечебный эффект при офтальмологич. операциях достигается при применении цианакрилатных клеев.

Стоматология и челюстно-лицевое протезирование. Успехи, достигнутые в проведении стоматологич. операций, имеющих массовый характер, во многом связаны с широким внедрением в стоматологич. практику полимеров, к-рые используют как в виде вспомогательных материалов, так и непосредственно для создания стоматологич. протезов, изготовления искусственных зу-

бов, ортодонтич. аппаратов, челюстно-лицевых протезов и др. В СССР выпускается широкий ассортимент синтетич. материалов стоматологич. назначения (табл. 5), основу большинства из к-рых составляют полимеры и сополимеры акрилового ряда. Проводятся работы по изысканию новых полимеров для стоматологич. целей. Имеются сообщения об использовании для челюстно-лицевого протезирования (исправление лицевых дефектов, изготовление искусственных ушных раковин и т. п.) полипропилена, поликарбоната, кремнийорганич. каучуков, пластифицированного поливинилхлорида и др.

Полимеры, используемые в функциональных узлах хирургических аппаратов

В отечественной пром-сти и за рубежом разработаны многочисленные аппараты, выполняющие роль отдельных органов или являющиеся средствами поддержания функционирования систем человеческого

Таблица 6. Полупериоды переноса некоторых соединений через различные полимерные мембраны

Соединение	Полупериод переноса, мин		
	пленка из полиуретана на основе полиоксипропиленгликоля	медноаммиачная целлюлозная пленка	полиэтилентерефталатная пленка
Мочевина	168	99	57
Глицин	624	150	183
L-Аланин	417	171	201
Саркозин	869	189	262
D,L-Серин	510	227	249
Креатинин	420	223	150
Мочевая к-та		471	240
Аскорбиновая к-та	276	254	142
Глюкоза	1056	318	298
Лимонная к-та	258	218	191
Тиаминхлорид	490	386	167
Сахароза	1700	386	412

организма. К таким аппаратам относятся различные аппараты искусственного кровообращения (АИК), перитонального диализа (АИП), вживляемые стимуляторы сердца и др. органов и т. п. К полимерам, используемым в этих аппаратах, предъявляют те же жесткие требования, что и к материалам, предназначенным для внутреннего протезирования. Полимерные мембраны, выполняющие в АИК и АИП роль основного функционального узла, должны обладать селективной пропускаемостью по отношению к компонентам крови, высокой эффективностью диализа, достаточной механич. прочностью, оказывать наименьшее травмирующее действие на кровь.

Целлофановые пленки ранее широко применялись для указанных целей, но в настоящее время уже не удовлетворяют требованиям, к-рые предъявляются к материалу, предназначенному для создания портативных и высокоэффективных диализаторов, АИК и др. аппаратов. Мембраны нового типа получают путем модификации пленок из целлофана, используют мембраны из кремнийорганич. полимеров, модифицированных полиолефинов, блоксополимеров полиоксипропиленгликоля с полиэтилентерефталатом, полиуретановых эластомеров и др. (табл. 6).

Полимеры направленного биологического действия

Роль полимеров в медицине, в фармакологич. аспекте, пока относительно невелика. В лечебной практике их используют мало. К веществам, вводимым в организм, тем более к таким, к-рые должны в растворенном виде попасть в кровь, лимфу, межклеточные и клеточные полости и могут достигнуть любой части тела,

Таблица 5. Характеристики отечественных полимерных материалов стоматологического назначения

Наименование материала	Состав*		Область применения
	порошок	жидкость	
АКР-7	Эмульсионный окрашенный и пластифицированный ПММА, замутненный ZnO или TiO ₂	Метилметакрилат, содержащий стабилизаторы — гидрохинон и дифенилопропан	Изготовление базисов, мостовидных протезов, искусственных зубов, шин, лицевых протезов
АКР-15 (Этакрил)	Сополимер ММА, метилметакрилата, этилметакрилата	Смесь метилового и этилового эфиров метакриловой к-ты	Изготовление базисов, съемных протезов, искусственных зубов
Акреал	Суспензионный окрашенный ПММА, замутненный ZnO или TiO ₂	ММА с добавкой метилметакриламида и стабилизатора	Изготовление базисов
Протакрил	Смесь ПММА с перекисью бензоила и дисульфанамином	ММА с активатором — диметилпарафтолуидином	Перебазировка и починка съемных протезов
ЭГМАС-12	Смесь ПВХ и TiO ₂	Дибутилфталат	Изготовление защитных боксерских шин
Норакрил-65	ПММА, может быть окрашен в 6 цветов	№ 1 — ММА с гидрохиноном и диметилпарафтолуидином, № 2 — ММА с метакриловой к-той и гидрохиноном	Пломбирование зубов, восстановление углов и краев фронтальных зубов

* ПММА — полиметилметакрилат, ПВХ — поливинилхлорид, ММА — метилметакрилат.

любого его рецептора, предъявляются, естественно, очень жесткие требования. До начала широкого использования полимеров в фармакологии должно быть изучено множество вопросов, связанных с взаимодействием полимер — организм. Однако потенциальные возможности получения положительных эффектов от применения полимеров в этой области весьма велики и поэтому экспериментальные (на животных) и клинические исследования приобретают все больший размах.

Полимеры применены как фармакологические (терапевтические) препараты в виде лекарств или компонентов лекарственных форм и композиций. Наиболее общим свойством таких полимеров является их растворимость (рассасываемость) в воде, водно-солевых или в биологических (желудочный и кишечный соки, лимфа, плазма) средах.

Перевод лекарственных соединений в полимерное состояние позволяет: на более длительное время задерживать лекарство в организме, т. е. пролонгировать его действие; селективно направить в определенные органы или ткани; получить такие лекарственные формы веществ, в к-рых ранее они не могли применяться, напр. нерастворимые вещества перевести в растворимые или наоборот; инъекционные препараты превратить в пероральные, а применявшиеся в виде порошков или таблеток — в инъекционные (ампульные).

В ряде случаев биологич. действие (сохранение или повышение кровяного давления, дезинтоксикация, интерферогенное, противовирусное, антикоагуляционное действие) проявляется синтетич. макромолекулой, в структуру к-рой не введено никаких низкомолекулярных фармакологич. веществ. Явно выраженным терапевтич. действием обладают, напр., поливинилпирролидон, карбоксилатные сополимеры, сульфвинил, сульфодекстран, N-окись поливинилпирридина.

Наиболее широкие масштабы имеет применение водорастворимых высокомолекулярных веществ в качестве крове- или плазмозаменителей.

Крове- и плазмозаменители (синонимы — инфузионные среды, кровезамещающие, плазмозамещающие р-ры). Введенные в кровяное русло кровезамещающие жидкости (водные р-ры высокомолекулярных веществ) должны временно выполнять роль крови как своеобразного «жидкого органа». Отсюда вытекают особые требования к полимерам-кровезаменителям: длительно удерживаться в кровяном русле, для чего мол. масса полимера должна быть достаточно высокой; полностью выводиться из организма или вступать в обмен веществ; обладать постоянными физико-химич. свойствами (осмотич. давлением, вязкостью и др.), близкими по значению соответствующим показателям плазмы крови; не вызывать гемолиза (распада) или агглютинации (склеивания) эритроцитов; не быть анафилактическими, не вызывать сенсibilизации организма при повторном введении; быть нетоксичными, непирогенными, легко стерилизоваться и выдерживать достаточно длительные сроки хранения.

Основные функции кровезаменителей: заполнение кровяного русла, обеспечивающее поддержание постоянного давления в нем; удаление из организма токсичных веществ различного происхождения; перенос питательных энергетич. веществ. Кровезаменители по выполняемым ими лечебным функциям делят на три главные группы: 1) противошоковые; 2) дезинтоксикационные и 3) препараты парентерального питания. Соответственно различаются и нек-рые требования к полимерным веществам. В качестве препаратов противошокового действия можно использовать полимеры с достаточно высокой мол. массой (оптимально 30 000—60 000), что обеспечивает длительное пребывание полимера в организме для восстановления гемодинамики. Дезинтоксикаторы эффективны при сравнительно низкой мол. массе (10 000—20 000), т. к. они должны бы-

стро выводиться из организма, унося токсичные вещества. Для препаратов третьей группы этот показатель не регламентируется, т. к. они в организме расщепляются и ассимилируются (усваиваются).

Кровезаменители протившокового действия. Наиболее широко используют для получения таких кровезаменителей плазму нативной крови, *декстран*, поливинилпирролидон (см. *Винилпирролидона полимеры*) и желатину. Из них готовятся след. препараты: полиглюкин — 6%-ный солевой р-р продукта частичного гидролиза соляной к-той нативного декстрана, синтезируемого определенным штаммом бактерий (наиболее эффективна фракция с мол. м. $55\,000 \pm 15\,000$); гемовинил — 3,5%-ный солевой р-р фракции поливинилпирролидона с мол. м. 30 000—40 000; желатиноль — 8%-ный р-р частично гидролизованной желатины, в его состав входят различные *полипептиды* с мол. массой от 5000 и выше; р а с т в о р Б К - 8 — получаемый из гетерогенных белков, специально обработанных с целью лишения их антигенных свойств; за рубежом применяют препарат г е м а ц е л, получаемый путем гидролиза и последующего ресинтеза пептидных цепей желатины (мол. масса ок. 35 000).

Кровезаменители для дезинтоксикации. Дезинтоксикационный эффект, или свойство р-ров полимеров выводить из организма токсины бактериального и иного происхождения, обуславливается способностью макромолекул сорбировать или связывать в комплексы вещества различной природы. Наиболее эффективными препаратами являются: гемодез — 6%-ный р-р низкомолекулярного поливинилпирролидона с мол. м. 12 000—27 000 (до 80% препарата выводится почками в течение первых 4 ч); *поливиниловый спирт* с мол. м. 10 000; реополиглюкин — низкомолекулярные фракции гидролизата декстрана с мол. массой ок. 35 000.

Все кровезаменители готовят на физиологич. р-ре с доведением pH до 5—7. В качестве др. компонентов кровезаменителей, приближающих их по свойствам к крови (достижение изотоничности и изоионичности) и обуславливающих дополнительный лечебный эффект, применяют глюкозу, лактат натрия, соли Na, K, Ca, Mg и др.

В экспериментах на животных и в клиниках в качестве кровезаменителей испытывается ряд др. препаратов на основе синтетических и природных полимеров: гидроксиптилкрахмал — 6%-ный р-р частично гидролизованного и обработанного окисью этилена крахмала (по терапевтич. действию и побочным реакциям этот препарат близок декстрану); метилцеллюлоза — 2%-ный солевой р-р натриевой соли *карбоксиметилцеллюлозы* с мол. м. 30 000—70 000; сополимеры окиси этилена с окисью пропилена; р-ры левана (биосинтетич. препарат полифруктозы), гуммиарабика (мол. м. 2000), пектинов (мол. м. 4000—6000), фракций гидропектина яблок, амилопектина и др.

Ведутся широкие исследования по синтезу полимерных кровезаменителей, к-рые, кроме вышеперечисленных основных свойств, обладали бы способностью к переносу кислорода и углекислого газа, функциями лечебных препаратов направленного действия.

Кровезаменители для парентерального питания представляют собой продукты полного или частичного расщепления белков.

Пролонгаторы. Действие ряда лекарственных веществ можно продлить, если их вводить в р-ре вместе с полимерами. В качестве таких р-ров используют кровезаменители (полиглюкин, поливинилпирролидон, поливиниловый спирт и др.). Чем выше мол. масса полимера и его концентрация, тем длительнее действуют такие препараты. При этом улучшается растворимость и снижаются токсичность и побочные действия лекарст-

венных веществ. Эффект пролонгации и уменьшение токсичности обусловлены тем, что лекарственные вещества более или менее прочно связываются с полимерами, затрудняется диффузия лекарства из места введения. Большие молекулы (мол. масса более 50 000) с трудом или вовсе не проходят через биологич. барьеры и более длительно находятся в крови, лимфе или межклеточной жидкости. По-видимому, постепенно отцепляясь и достигая соответствующего рецептора, лекарственное вещество проявляет свое действие.

Применение пролонгированных лекарств позволяет уменьшить число приемов или инъекций; увеличить вводимые дозы без увеличения токсичности и в то же время уменьшить общее количество используемого лекарственного средства; уменьшить или устранить колебания концентрации активного вещества, неизбежные при периодич. приемах обычных препаратов. В смеси с полимерами более длительным действием обладают, напр., антибиотики, инсулин, новокаин и др. Некоторые из препаратов такого типа уже используются в практике, др. проходят проверку на животных и в клинике.

Пролонгирующее действие полимеров м. б. усилено, если использовать полимеры, имеющие функциональные группы; в этом случае могут образовываться более прочные соединения типа комплексов или солей. Для их получения используют поливинилпирролидон, крахмал, декстран, поливиниловый спирт, полиэтиленгликоль и сополимеры. Наиболее известны комплексы полимеров с иодом, к-рые обладают высокой бактерицидной активностью. Их применяют как в виде водных р-ров, так и в виде гелей, пленок, нитей. Препарат и о д и н о л — 1% -ный водный р-р иодного комплекса поливинилового спирта, нашел широкое применение в медицине и ветеринарии. В качестве антисептиков предложены иодные комплексы поливинилпирролидона. Описано применение комплексов железа и декстрана (для лечения анемии), кобальта и декстрана, производных полиэтиленоксида и различных лекарственных препаратов.

Полимерные лекарственные вещества. Как уже отмечалось, биологич. активностью, свойствами терапевтически действующих препаратов обладает и ряд полимеров, в структуре к-рых нет специально введенных лекарственных соединений. К таким полимерам можно отнести и плазмозаменители, поскольку они также осуществляют лечебные функции (лечение шока, ожоговой болезни и др.). Сульфированный поливиниловый спирт м. б. использован как антикоагулянт крови — заменитель гепарина. В качестве препаратов, нейтрализующих антикоагуляционное действие гепарина, используют полимерные четвертичные соли. Широкое практич. применение нашел препарат «полибрен» — продукт взаимодействия тетраметилгексаметилендиамина с триметилендибромидом. Известно применение поли-N-окисей винилпиридина (см. *Винилпиридина полимеры*) для лечения силикозов. Имеются сведения о синтезе длительно действующих полимерных веществ, обладающих защитным действием при облучении.

Полимеры и сополимеры с кислотными функциональными группами эффективны в борьбе с вирусными заболеваниями. В этом случае действие полимеров заключается как в стимулировании выработки в организме особого защитного вещества белковой природы — интерферона, так и в непосредственной инактивации вирусов. В качестве таких противовирусных и интерферонотенных препаратов испытываются полимеры и сополимеры ненасыщенных карбоновых и сульфоновых к-т, малеинового ангидрида и др. Наибольшей интерферонотенной активностью обладают специфичные комплексы породных полимеров — полинуклеотидов (полигуаниловой, полицитидиловой к-т и др.), получение к-рых возможно путем ферментативного и химич. синтезов или их комбинацией.

Широкие возможности модификации известных и получения новых лекарственных соединений представляют методы присоединения к полимерам терапевтич. средств с помощью химич. связей, а также полимеризация или поликонденсация соответствующих производных. При этом получают фармакологически или биологически активные препараты, специфика действия к-рых определяется макромолекулярной природой вещества: мол. массой, конформацией, прочностью связей в основной полимерной цепи или в боковых активных группах по отношению к гидролитическому или ферментативному расщеплению.

Для синтеза полимерных лекарственных препаратов методом *полимераналогичных превращений* можно использовать практически любые водорастворимые полимеры с функциональными группами (альдегидными, кислотными, аминными и т. п.), напр. карбоксильные поликислоты (метакриловую, акриловую), сополимеры винилпирролидона или винилового спирта, окисленные или модифицированные иным образом декстраны, крахмал, целлюлозу и т. д. Описано применение в качестве лекарственных веществ, присоединяемых к полимерам, антибиотиков, гормонов, ферментов, салицилатов, анестетиков, алкалоидов, противотуберкулезных и противоопухолевых препаратов, витаминов и др.

Поведение полимерных лекарственных соединений в организме, их эффективность, специфичность действия и возможности применения изучаются пока в основном в экспериментах на животных.

Полимер, используемый в качестве лекарства, напр. плазмозаменителя или терапевтич. препарата, остается в организме более или менее продолжительное время и в конце концов должен выводиться в неизменном или деструктурированном виде. Полимеры с мол. массой до 12 000 выводятся практически нацело за несколько часов.

Вспомогательные вещества для создания различных лекарственных форм

Все более важное значение синтетич. полимеры приобретают в создании новых лекарственных форм уже известных терапевтич. средств и в качестве заменителей восков, жиров и масел. Полимеры используют как безжировые основы паст, мазей и пластырей, а также для стабилизации р-ров, эмульсий, суспензий. Требования к полимерам в отношении их физиологич. активности в этих случаях менее специфичны, поскольку практически все большие полимерные молекулы не проникают через кожные покровы и клеточные мембраны. Основными из применяемых для этих целей полимеров являются полиэтиленоксид (см. *Окиси этилена полимеры*), поливиниловый спирт, поливинилпирролидон. В экспериментальных и поисковых работах используют также ряд производных целлюлозы, гомо- и сополимеры акриламида, винилпирролидона, винилового спирта, этиленоксида и др.

Низкомолекулярные формы полиэтиленоксида (мол. м. 4000—10 000) используют как заменители жировых основ и вазелина. Преимущества их в том, что они растворяются в воде, обеспечивают хороший контакт введенных в их состав лекарственных веществ с кожей, слизистой или раневой поверхностью, и лекарства при этом легко всасываются; при наружном применении такие мази, в отличие от вазелиновых, образуют эластичную «кожицу», а затем легко смываются водой или отдираются. В состав мазей вводят лекарственные (гл. обр. против кожных заболеваний), дезинфицирующие или бактерицидные вещества. Такие мази не прогоркают и могут храниться длительное время. Эффективно применение их для массажа, а также для смазки медицинских инструментов.

Поливиниловый спирт (ПВС) применяется в качестве основы водорастворимых мазей при лечении кожных

заболеваний. Широко используется действие ПВС как защитного коллоида и поверхностно-активного вещества для стабилизации р-ров, суспензий и эмульсий. В гормонотерапии, напр. при лечении диабета, ПВС используют для создания устойчивых суспензий, содержащих инсулин в тонкодисперсном состоянии, допускающем инъекции. Такие препараты обладают длительным и ровным действием. Известно применение ПВС для создания кровостанавливающих средств (порошки на основе ПВС и хлорного железа, р-ры ПВС с добавкой сахара и мочевины), а также ряда др. лечебных препаратов, включая пероральные и инъекционные формы, пленки, р-ры для пропитки марли и т. д.

Перспективной формой использования ПВС является создание на его основе гели (студней) с включенными в их состав лекарственными веществами. Гели могут содержать сшивающие агенты, образующие (в зависимости от целей и способа использования) более или менее прочные связи между молекулами ПВС. В частности, м. б. использованы борная к-та, бура, конго красный, иод и др. Темп-ра плавления гелей может регулироваться соотношением ингредиентов, а также концентрацией и вязкостью исходного ПВС. Гели плавятся в интервале темп-р 50—70 °С и застывают при 30—45 °С. Скорость их рассасывания в организме можно регулировать, используя полимеры (ПВС, его производные, сополимеры винилового спирта) различной мол. массы, а также меняя условия обработки полимерных композиций. По консистенции и плотности гели м. б. мягкие или плотные (хрящевидные).

Поливинилпирролидон с успехом применяют в качестве основы различных мазей, кремов, косметических жидкостей и лекарств для кожи. В отличие от ПВС и полиэтиленоксида, он растворим не только в воде, но и в ряде органич. жидкостей, что бывает целесообразно использовать при приготовлении некоторых препаратов.

В качестве покрытий и составных частей таблеток используют гомополимеры, композиции (смеси) полимеров и сополимеров, обеспечивающие требуемые свойства по проницаемости (размерам пор), растворимости, рассасываемости в различных средах, адгезионным и др. показателям. Нек-рые лекарственные вещества должны быть защищены от инактивации или разрушения содержимым желудка, чтобы их действие проявилось после всасывания в том или ином отделе кишечного тракта. Важным является и регулирование скорости всасывания лекарства. В качестве полимеров, растворимых в желудке, можно использовать: поливинилиридин; поливинилалкиллиридин; ацетат и диэтиламиноацетат целлюлозы, бензиламинометилцеллюлозу; статистич. и привитые сополимеры поливиниламина, поливинилацетата, поливинилацеталей, эфир целлюлозы и др.

В качестве соединений, не растворимых в желудке, но растворимых в кишечнике, применяют полимеры со свободными карбоксильными группами и их производные: производные целлюлозы (ацетилфталилцеллюлоза и ее аммонийная соль), сополимеры малеиновой, акриловой и метакриловой к-ты.

В ряде случаев нужны соединения, обладающие способностью растворяться (с различной скоростью) как в щелочной, так и в кислотной среде, но не растворяющиеся в нейтральной среде. В качестве таких веществ используют тройные сополимеры, состоящие, напр., из звеньев винилипирридина (или алкилвинилипирридина), акриловой к-ты и какого-либо винильного мономера, служащего для регулирования гидрофобности макромолекул. Таблетки с использованием пористых ионообменных смол применяют для пролонгации действия нек-рых лекарств, вводимых перорально. Разработаны методы создания таблеток с двух- и многослойными полимерными покрытиями.

Расширяется использование полимеров для создания оболочек капсул, в к-рые заключаются лекарственные вещества. Ранее такие оболочки (напр., из желатины) создавались только для лекарств перорального применения. В последние годы разработаны способы получения микрокапсул таких размеров (несколько мкм в диаметре), что их суспензии можно вводить инъекционно. Помещенные внутри микрокапсул белки, ферменты, суспендированные вещества не выходят за их пределы, но могут реагировать с проникающими внутрь оболочек капсул низкомолекулярными соединениями и осуществлять обменные процессы как в аппаратах (напр., искусственная почка), так и в организме (детоксикация, изменение баланса ионов или молекул и др.). Делаются попытки заключения в микрокапсулы гемоглобина и создания искусственных эритроцитов. См. также *Микрокапсулирование*.

Известно применение ПВС и его сополимеров, декстрана, полиуретанов и производных целлюлозы для создания гемостатических (кровостанавливающих) средств, применяемых в виде пористых материалов (губок), порошков, пленок, р-ров для пропитки марли и т. п. В качестве композиций для пластырей используют бутилированные, ацетилированные или формилованные полимеры и сополимеры ПВС (напр., сополимеры с хлорвинилацетатом) и ряд др. сополимеров. Ведутся исследования по применению полимеров (напр., гомо- и сополимеров винилипирролидона, окиси этилена, винилового спирта) для консервации трансплантатов (в том числе мозговой ткани, крови).

Лит.: Полимеры в медицине. [Сб. ст.], пер. с англ., под ред. Н. А. Плате, М., 1969; Петровский Б. В., Соловьев Г. М., Шумаков В. И., Протезирование клапанов сердца, М., 1966; Рабинович И. М., Применение полимеров в медицине, Л., 1972; Токсикология высокомолекулярных материалов и химического сырья для их синтеза. Сб., под ред. С. Л. Данишевского, М.—Л., 1966; Справочник по кровезаместителям и препаратам крови, М., 1969; Ушаков С. Н., Синтетические полимеры лекарственного назначения, Л., 1962; 3-й Симпозиум по физиологически активным синтетическим полимерам и макромолекулярным моделям биополимеров. Тезисы докладов, Рига, 1971; Всесоюзный симпозиум «Синтетические полимеры медицинского назначения». Тезисы докладов, Ташкент, 1973; XXIII International congress of pure and applied chemistry, Boston, 1971.

А. Б. Давыдов, В. А. Кропачев.
ПОЛИМЕРЫ В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
(polymers in food industry, Polymere in Nahrungsmittel-industrie, polymères dans industrie alimentaire).

Содержание:

Конструкционные материалы и покрытия в пищевом машиностроении	937
Таро-упаковочные материалы	938
Уплотнительные пасты	941
Консервные лаки и эмали	942
Иониты	942

Данная статья посвящена рассмотрению проблем, связанных с применением в пищевой промышленности только синтетич. полимеров.

Полимерные материалы, используемые в пищевой промышленности, должны соответствовать комплексу определенных санитарно-гигиенич. требований, обусловленных контактом этих материалов с продуктами питания: не изменять органолептич. свойств продуктов (вкус, запах, цвет и др.), не содержать компонентов (в частности, токсичных), к-рые могут экстрагироваться пищевыми средами или реагировать с ними.

Обязательное условие применения полимерных материалов в пищевой промышленности — разрешение органов санитарного надзора, к-рое выдается на основании комплекса испытаний, включающих оценку органолептич. свойств, а также санитарно-химич. и токсикологич. исследования полимеров и отдельных ингредиентов, входящих в состав композиционных материалов и изделий. При санитарно-химич. исследованиях определяются концентрация и состав соединений,

мигрирующих из материала в пищевую среду в условиях, приближающихся к эксплуатационным. При токсикологич. исследованиях выявляется действие испытываемых материалов или вытяжек из них на организм теплокровных животных. Подробно см. *Санитарно-гигиеническая характеристика*.

По степени пригодности для контакта с продуктами питания полимерные материалы делят обычно на след. группы: 1) допущенные без ограничений; 2) допущенные для контакта с нек-рыми продуктами при определенных условиях; 3) не допущенные из-за токсичности или изменения состава при соприкосновении с пищевыми средами.

Конструкционные материалы и покрытия в пищевом машиностроении. Пищевое машиностроение относится к числу крупных потребителей полимерных материалов; их применение в этой отрасли промышленности обуславливает значительный технико-экономич. эффект. Так, при транспортировке зерна вместо металл. шнеков используют шнеки с рабочей поверхностью, покрытой полиуретаном, полиакрилатом, политетрафторэтиленом (фторопластом-4). Благодаря уменьшению коэфф. трения зерна о поверхность шнека производительность при транспортировке повышается в среднем на 25% и, кроме того, зерно значительно меньше повреждается. В рыбоперерабатывающей, консервной, молочной промышленности и др. широко распространены транспортные ленты, звенья к-рых изготовляют из сравнительно легких и коррозионностойких *полиамидов* или полиэтилена высокой плотности (см. *Этилена полимеры*), а также подшипники из фторопласта-4 и полиамидов. Смазкой таких подшипников может служить вода, благодаря чему удается сохранить вкусовые качества и питательную ценность пищевых продуктов.

Для контакта с наиболее агрессивными пищевыми средами перспективна аппаратура из *стеклопластиков*, плакированная химстойкими термопластами, напр. полиолефинами, *винилпластом*, фторопластами.

Из «пищевых» резин изготавливают прокладки молочных пастеризаторов, аппаратов и машин винодельческой, пивоваренной, консервной промышленности, уплотнительные рукава, транспортные ленты, приводные ремни; из термостойких резин на основе *кремнийорганических каучуков* и *бутадиен-нитрильных каучуков* — прокладки для сушильных агрегатов, ультрапастеризаторов и др. аппаратов, в к-рых жидкие пищевые среды стерилизуют при 120—130 °С и выше.

В узлах автоматов, предназначенных для изготовления бумажных пакетов с полиэтиленовым покрытием, заполнения их молоком и герметизации *сваркой*, устанавливают амортизаторы с прижимными роликами из резин на основе *фторсодержащих каучуков* или кремнийорганич. каучуков, наполненных фторопластом-4. Продолжительность эксплуатации деталей из этих резин в 7—8 раз больше, чем, например, деталей из бутадиеннитрильного каучука. Эффективно применение резин высокой твердости и износостойкости из композиций бутадиен-стирольного и натурального каучуков при изготовлении дек станков для шелушения зерна.

Использование *клеев синтетических*, напр. поливинилацетатной дисперсии, вместо натуральных дает возможность изготавливать бумажную тару улучшенного качества на высокопроизводительных автоматах.

Важное значение в пищевой промышленности имеют полимерные антиадгезионные покрытия, к-рые наносят на металл. конструкции, чтобы предотвратить прилипание сырья и полуфабрикатов к поверхностям оборудования. Антиадгезионными свойствами обладают нек-рые *лакокрасочные покрытия*, напр. получаемые при нанесении суспензий фторопластов, феноло-формальдегидных лаков, модифицированных поливинилбу-

тиралем и наполненных порошком фторопласта-4 (см. *Феноло-альдегидные лаки и эмали*), кремнийорганич. лаков, напр. полиметилфенилсилоксановых, модифицированных эпоксидными смолами (см. *Кремнийорганические лаки и эмали*). Помимо лакокрасочных, распространены также антиадгезионные покрытия, получаемые при нанесении порошков модифицированных фторопластов, поливинилбутирала, полиэтилена высокой плотности методом *напыления*. Иногда металл. детали обкладывают листовыми или пленочными полимерными материалами, а ткани для транспортных лент обрабатывают *кремнийорганическими жидкостями*, гл. обр. полиэтилгидросилоксановыми.

Металлич. инвентарь или оборудование с антиадгезионными покрытиями (напр., транспортные ленты, формы) используют в тесторазделочных линиях хлебопекарных предприятий, при транспортировке фарша, выпечке мясных хлебов и ветчины, замораживаниипельменей, в механизированных линиях изготовления кулинарных изделий на рыбоконсервных предприятиях, выпечке пшеничного и ржаного хлеба и др. Антиадгезионные покрытия наносят также на внутреннюю поверхность бункеров, из к-рых сыпучие и пастообразные продукты поступают в расфасовочные и укупочные автоматы. При этом повышается срок службы и производительность оборудования. Кроме того, благодаря исключению операций очистки и смазки деталей сокращается расход пищевых жиров на смазку, улучшается санитарное состояние цехов и качество продукции.

С целью антикоррозионной защиты емкостей для солевого и дрожжевого р-ров в хлебопекарном производстве, ковшей вертикальных элеваторов и лотков зерновых сепараторов на мукомольных предприятиях и др. оборудования применяют порошкообразные полиолефины, к-рые наносят напылением. Поверхность оборудования, эксплуатируемого в наиболее агрессивных средах, защищают покрытиями из политрифторхлорэтилена (фторопласта-3) и сополимеров тетрафторэтилена. Хорошей адгезией к металл. поверхностям, механич. прочностью и химстойкостью обладают антикоррозионные покрытия, получаемые при нанесении эпоксидной смолы, наполненной минеральными наполнителями. После отверждения и промывки кислотными и щелочными р-рами покрытия могут контактировать со многими пищевыми средами. Их используют с целью защиты внутренних поверхностей больших емкостей для вина, спирта, плодовых соков, цистерн для молочных продуктов, аппаратов хлебопекарной промышленности и дрожжевого производства, бункеров расфасовочных автоматов, силосов для безстарого хранения муки, деталей рыбоперерабатывающих машин, эксплуатируемых в морских условиях.

Декоративно-защитные покрытия пищевого оборудования получают с использованием поливинилбутиральных и полиэтиленовых *порошковых красок*, наносимых напылением, а также разнообразных лакокрасочных материалов (см. *Декоративные лакокрасочные покрытия*). На пищевое оборудование не наносят, как правило, рельефных покрытий, т. к. их стерилизация вызывает затруднения.

Таро-упаковочные материалы. Для упаковки пищевых продуктов используют одно- и многослойные пленки (см. *Пленки полимерные*); комбинированные материалы на основе бумаги, пропитанной различными полимерными композициями, а также на основе алюминиевой фольги или бумаги с полимерными покрытиями; полужесткую и жесткую тару (бутыли, флаконы, стаканы, тубы). Такую тару изготовляют методами *вакуумформования*, *пневмоформования*, *литья под давлением*, *экструзии* с раздувом и др. и используют гл. обр. для упаковки жидких и пастообразных продуктов на высокопроизводительных линиях, объединяющих

в одном потоке изготовление самой тары, заполнение ее продуктом, герметизацию и товарную отделку.

Особый вид упаковки, защищающей некоторые продукты от потери необходимой влаги (усушки) и действия микроорганизмов, — полимерные покрытия, получаемые из расплавов, содержащих парафин, полиэтилен и полиизобутилен, из водных р-ров *поливинилового спирта*, спиртового раствора поливинилбутирала, водных дисперсий поливинилацетата, сополимера винилиденхлорида с винилхлоридом и др.

Требования к упаковочным материалам определяются видом продуктов, условиями их обработки, хранения и транспортировки. Так, для обеспечения герметичности упаковки и ее стойкости к ударным нагрузкам необходимы материалы, обладающие достаточной механич. прочностью и эластичностью; для упаковки гигроскопичных продуктов — влагонепроницаемые материалы; для упаковки в вакууме или в атмосфере инертного газа — газонепроницаемые. В отдельных случаях, напр. при упаковке биологически активных продуктов, используют материалы с селективной газонепроницаемостью. Нек-рые материалы должны быть непроницаемы для пахучих веществ и жиров, обладать достаточной морозостойкостью и стойкостью к старению, обеспечивающими сохранность как самой упаковки, так и пищевых продуктов в различных условиях. Для использования на расфасовочных автоматах необходимы материалы, обладающие способностью свариваться, а в нек-рых случаях также и достаточной жесткостью, чтобы сохранять форму упаковки после ее заполнения продуктом. Многие пленочные материалы должны усаживаться, плотно облегая продукты сложной конфигурации, быть пригодными для нанесения красочной печати (см. *Печать на полимерах*), а также прозрачными для возможности визуального контроля содержимого.

Для упаковки о х л а ж д е н н о г о м я с а, к-рое необходимо предохранять от изменения цвета (обусловленного разрушением миоглобина при отсутствии доступа кислорода) и др. органолептит. свойств, а также от действия бактерий наиболее пригоден целлофан с наружным лаковым покрытием. Для этой цели используют также нелакированный целлофан, пленки из поливинилхлорида, сополимера винилиденхлорида с винилхлоридом (саран), полиэтилена, полистирола, гидрохлорида каучука. Срок хранения мяса в полимерной упаковке 2—3 сут при 0 °С и 1,5 сут при 6 °С. См. также *Гидратцеллюлозные пленки*, *Поливинилхлоридные пленки*, *Поливинилиденхлоридные пленки*, *Полиолефиновые пленки*, *Полиэтиленовые пленки*, *Гидрохлоридкаучуковые пленки*. С о л е н о е м я с о, предназначенное для длительного хранения, расфасовывают и упаковывают (напр., в США) на высокопроизводительных автоматах в вакууме или в атмосфере инертного газа. В качестве упаковочных материалов, к-рые должны защищать продукт от проникновения кислорода и влаги, а также от действия света применяют многослойные пленки целлофан — полиэтилен, полиэтилентерефталат — полиэтилен, полиамид — полиэтилен (см. также *Полиэтилентерефталатные пленки*, *Полиамидные пленки*), саран — поливинилхлорид — саран и целлофан — фольга — полиэтилен. Используют также пленки из *поликарбоната*, *полиуретана* или поливинилового спирта в сочетании со сваривающейся (обычно полиэтиленовой) пленкой.

При упаковке м я с а, п р о ш е д ш е г о т е п л о в у ю о б р а б о т к у (обычно после предварительного посола), используют те же пленки, что и для соленого мяса. Для мясных консервов, подлежащих стерилизации, особенно пригоден комбинированный материал полиэтилентерефталат — фольга — полиэтилен, а также др. комбинированные материалы со слоями фольги.

Наиболее компактный и удобный упаковочный материал для замороженной п т и ц ы — усадочные пленки типа саран, а также гидрохлоридкаучуковые и полиэтиленовые пленки. Иногда птицу перед упаковкой помещают для поглощения влаги на лотки из *пенополистирола* или *пенополивинилхлорида*. При получении колбасных и сосисочных оболочек используют преимущественно целлофан, а также длиноволокнистую изотропную бумагу, пропитанную вискозой, пленки типа саран и поливинилспиртовые.

При упаковке натурального сыра, к-рый необходимо защищать от проникновения кислорода, бактерий, влаги, применяют целлофан с двухсторонним влагостойким покрытием, чаще всего из пленок типа саран или гидрохлоридкаучуковых. В такой упаковке сыр можно хранить до 3 сут. Более длительное хранение (5—8 сут) возможно в многослойных пленках целлофан — саран — полиэтилен (пригодны для упаковки в вакууме), полиэтилентерефталат — саран — полиэтилен, полиамид — саран — полиэтилен или полипропилен — полиэтилен — саран — полиэтилен.

Плавленый сыр (он более стабилен, чем натуральный, т. к. подвергается пастеризации при изготовлении) упаковывают в фольгу с лаковым покрытием на основе сополимера винилхлорида с винилацетатом, в комбинированный материал бумага — фольга — полиэтилен, в пленку из поливинилхлорида или типа саран. Сыр м. б. также расфасован в целлофан, покрытый микроскопом, в состав к-рого входят церезин и низкомолекулярный полиэтилен (в этом случае расплавленный сыр заливают в пакеты, к-рые затем герметизируют сваркой). Широко распространена упаковка плавленого сыра и в жесткую тару, напр. в стаканы из ударопрочного полистирола (см. *Стирола полимеры*).

Свежую р ы б у упаковывают в сетки или в пакеты из полиэтилена (иногда в пакеты вкладывают лотки из пенополистирола, поглощающие жидкость). Для упаковки мороженой рыбы используют обычно целлофан, полиэтилен или картонные коробки, покрытые изнутри слоем полиэтилена или сополимера винилиденхлорида с винилхлоридом. Упаковка копченой рыбы должна обеспечивать сохранность запаха продукта, предохранять его от проникновения посторонних запахов, а также защищать от бактерий. Обычно такую рыбу упаковывают в вакууме в многослойные пленки целлофан — полиэтилен, полиэтилентерефталат — целлофан — полиэтилен, а также в пленку из полиамида-12 (в последнем случае рыбу можно разогревать, не снимая упаковки). Соленую рыбу часто упаковывают в деревянные бочки или ящики с вкладышами из полиэтилена или пластифицированного поливинилхлорида, к-рые герметизируют сваркой. Рыбу в рассоле расфасовывают также в банки из полиэтилена низкой плотности и герметизируют с помощью крышек из этого же полимера.

Гигроскопичные к о н д и т е р с к и е и з д е л и я (напр., карамель, ирисы) упаковывают во влагонепроницаемые пленки, гл. обр. полипропиленовые, а также в комбинированные материалы полиэтилен — фольга. Применение целлофана в этом случае ограничивается тем, что при контакте с гигроскопичным продуктом он становится хрупким. Использование нек-рых пленок вызывает затруднения при упаковке на высокопроизводительных автоматах вследствие возникновения зарядов статич. электричества.

Менее гигроскопичные кондитерские изделия (напр., желейные конфеты, мармелад, марципаны) можно упаковывать в паронепроницаемые пленки из нелакированного целлофана или ацетата целлюлозы (см. *Эфироцеллюлозные пленки*). При необходимости длительного хранения практически негигроскопичных шоколадных

изделий используют комбинированный материал полиэтилентерефталат — фольга — полиэтилен. Такая упаковка предотвращает образование плесени, а также миграцию жира и сахара на поверхность шоколадного изделия при повышенных темп-рах.

Хлебобулочные изделия упаковывают гл. обр. в полиэтиленовые или полипропиленовые пленки с целью защиты от черствения, образования плесени, а также соблюдения правил гигиены. При необходимости упаковку герметизируют на специальных автоматах с помощью зажимов из пластмассы или металла. Особый интерес представляет применение пленки из полиамида-12, в к-рой можно хранить замороженное тесто, а также выпекать хлеб. После стерилизации хлеб может сохраняться в такой упаковке до 7 мес.

Для упаковки свежих овощей и фруктов в большое значение имеют материалы с селективной газопроницаемостью (напр., более проницаемые для CO_2 и менее — для O_2), обеспечивающие возможность длительного хранения этих продуктов. Наиболее пригодны для них пленки из кремнийорганич. каучуков, а также гидроксидкаучуковые. Используют, кроме того, пленки из полиэтилена (в том числе перфорированные), из пластифицированного поливинилхлорида, ацетата целлюлозы. См. также *Полимеры в сельском и водном хозяйстве*.

Молоко, кисломолочные продукты, соки упаковывают в бумагу, покрытую внутри полиэтиленом, а снаружи — парафином. Для стерилизуемых жидких продуктов используют также бумагу, покрытую полипропиленом, и комбинированный материал бумага — фольга — полипропилен.

Для упаковки полуфабрикатов и концентратов применяют обычно комбинированные материалы с промежуточным слоем фольги, напр. полиэтилентерефталат — фольга — полиэтилен, бумага — фольга — полиэтилен. Используют также однослойные пленки, напр. поливинилспиртовые или полиэтиленовые, многослойные пленки саран — целлофан — саран, а также бумагу с нанесенным из водной дисперсии покрытием на основе сополимера винилиденхлорида с винилхлоридом. Иногда, напр. при упаковке кофе, в картонные коробки помещают вкладыши, напр. из пленок типа саран. Полимерная упаковка надежно защищает концентраты и полуфабрикаты от проникновения влаги, измеления и прогоркания. В нек-рых случаях в пищевые концентраты для повышения их стабильности при хранении вводят микрокапсулированные (защищенные оболочкой, к-рая разрушается только при повышенных темп-рах или др. воздействиях на продукт) жиры и душистые вещества (см. *Микрокапсулирование*).

Уплотнительные пасты. Эти материалы, представляющие собой 40—98%-ные дисперсии или р-ры полимерных композиций, имеют важное значение при упаковке пищевых продуктов в металлическую, стеклянную или др. тару. Пасты наносят с помощью высокопроизводительных автоматов на металлич. крышки, к-рые затем подвергают термообработке в течение 0,5—1 мин при 100—240 °C (в зависимости от состава пасты и ее назначения). Основой паст могут служить синтетич. латексы (напр., бутадиен-стирольные — см. *Латексы синтетические*), натуральный каучук, поливинилхлорид, композиции полиэтилена высокой плотности с полиизобутиленом. Они содержат обычно пластификаторы, наполнители, эмульгаторы, стабилизаторы и др. ингриденты. Напр., широко распространенная паста для герметизации металлич. колпачков (кроненпробок), используемых при закупорке бутылок с безалкогольными напитками, состоит из примерно равных (по массе) количеств поливинилхлорида, диоктилфталата и сульфата бария. В пасты, к-рыми гер-

метизируют стерилизуемую продукцию, вводят отвердители или вулканизирующие вещества. Отвержденные (вулканизованные) материалы можно использовать при ~125 °C.

Консервные лаки и эмали. Назначение этих материалов — защита металлич. консервной тары от коррозии. Важнейшие требования к покрытиям на их основе — высокая устойчивость к действию различных консервных сред, сохранение свойств в условиях стерилизации, способность выдерживать механич. воздействия при изготовлении тары и хорошая адгезия к ее поверхности. Наиболее перспективны эпокси-фенольные консервные лаки, а также белковоустойчивые эмали, к-рые получают введением в эти лаки окиси цинка. См. также *Консервные лаки и эмали*.

Иониты. При обработке свежего коровьего молока катионообменными смолами получают т. наз. ионитное молоко, к-рое характеризуется уменьшенным содержанием кальция и более равномерным распределением частиц казеина. Такое молоко件годно даже для кормления грудных детей. При использовании *анионообменных смол* в производстве сгущенного молока снижается его кислотность и в 3—4 раза ускоряется процесс сгущения. С помощью ионитов удаляют катионы железа, меди и марганца из промывной воды, применяемой в производстве сливочного масла; при этом уменьшается окисляемость молочного жира.

В производстве сахара иониты служат для осветления свеколочного сока, ускорения операции очистки соков второй сатурации. Благодаря их использованию выход сахара повышается на 5—10%. В винодельческой промышленности с помощью ионитов очищают вино и сусло от солей кальция, калия, железа и тяжелых металлов, уменьшают кислотность вин, осветляют их и повышают стабильность. Нек-рые катиониты, способствующие ускорению биохимич. процессов, используют для сокращения сроков старения вин.

В консервной промышленности иониты применяют для стабилизации и уменьшения кислотности плодово-ягодных соков, очистки маточных р-ров в производстве лимонной, молочной, винной к-т, а также для очистки уксусной, щавелевой и муравьиной к-т от катионов никеля, железа, кобальта, магния. В производстве кондитерских изделий и в хлебопечении иониты служат для очистки патоки и дрожжей, в пивоварении — для осветления пива, в производстве фруктовых вод — для удаления избытка к-ты.

* * *

Перспективы применения полимеров в пищевой промышленности связаны, в первую очередь, с увеличением объемов их использования для упаковки. Это обусловлено созданием высокопроизводительного расфасовочно-упаковочного оборудования и расширением сети магазинов самообслуживания, торгующих гл. обр. расфасованными продуктами. Большое значение в связи с этим приобретает создание полимерных материалов, дифференцированных применительно к свойствам определенных пищевых продуктов, характеру их потребления, способу реализации, особенностям хранения и транспортировки.

Важные направления в области усовершенствования оборудования для пищевой промышленности — разработка эффективных средств антикоррозионной защиты металлич. поверхностей, а также применение в деталях оборудования тепло- и морозостойких полимеров с целью интенсификации технологич. процессов и сохранения питательной ценности продуктов при их переработке.

Лит.: Гуль В. Е., Беляцкая О. Н., Пленочные полимерные материалы для упаковки пищевых продуктов, М., 1968; Генель С. В., Кестельман Н. Я., Кестельман А. В. Н., Полимерные материалы в пищевом машиностроении, М., 1969.

производства и способы защиты, 2 изд., М., 1965; Зн а м е н с к и й Н. Н., Полимерные материалы в молочной промышленности, 2 изд., М., 1967; Л а р и о н о в В. В., Применение пластмасс в рыбной промышленности, М., 1965; Л е п и л к и н А. Н., Н о з д р и н С. И., С о к о л м Г. Г., Пенопластические массы в мясной и молочной промышленности, М., 1968; Применение полимерных материалов в консервной промышленности, М., 1971; Т к а ч е в Н. И., Полимеры в хлебопекарной, кондитерской, макаронной и дрожжевой промышленности, 2 изд., М., 1970; Применение синтетических материалов в винодельческой промышленности, М., 1966; Ш и ш к и н А. Н., Н а з а р о в А. С., Применение полимерных пленок для упаковок мясопродуктов, М., 1965; К о р е н ь к о в Г. Л. [и др.], Хим. пром-сть за рубежом, в. 1 (85), 3 (1970); А к с е н о в а Т. В., там же, в. 8 (92), 51 (1970); Ш е в ч е н к о М. Г., Г е н е л ь С. В., Ф е о ф а н о в В. Д., Гигиенические требования к полимерным материалам, применяемым в пищевой промышленности, М., 1972; M o r g a r e i d g e K., в кн.: Encyclopedia of polymer science and technology, v. 7, N. Y.— [a. o.], 1967, p. 219; Kunststoffe, № 10, 784 (1970). C. В. Генель.

ПОЛИМЕРЫ В РАДИОЭЛЕКТРОНИКЕ (polymers in radioelectronics, Polymere in Radioelektronik, polymères dans radioélectronique). В радиоэлектронной аппаратуре (РЭА) полимерные материалы применяют гл. обр. как электроизоляционные и конструкционные. Кроме того, в РЭА используют нек-рые полимерные материалы специального назначения, напр. магнитодielekтрики, полупроводники.

Применение полимерных материалов позволяет значительно уменьшить объем и массу РЭА, расширить диапазон допустимых внешних воздействий, способствует внедрению в производство РЭА прогрессивных технологич. процессов. Большой экономич. эффект, к-рый дает использование полимеров, обусловлен снижением стоимости РЭА, увеличением ее долговечности и уменьшением расходов на обслуживание. Так, герметизация РЭА компаундами (см. *Компаунды полимерные*) позволяет экономить металлич. крепежные элементы, применять блочный принцип конструирования и ремонта РЭА, дает возможность отказываться от использования металлич. герметизирующих кожухов. Благодаря применению компаундов во многом решается проблема электрич. изолированного вывода через металл и уменьшается трудоемкость изготовления изделий.

Заливка РЭА компаундами — конструктивный способ миниатюризации и создания влагонепроницаемых конструкций в бескорпусном исполнении. Благодаря применению микромодулей, особенно перспективных в портативной переносной РЭА, ракетах, искусственных спутниках Земли, значительно уменьшаются размеры аппаратуры по сравнению с ее размерами при традиционном (уплотненном) монтаже. Так, напр., размеры ЭВМ, источников питания и радиостанций уменьшаются соответственно в 17, 2 и 1,8 раза.

При использовании микромодулей в радиоаппаратуре связи масса приемо-передающих станций уменьшается в 3 раза, а их объем — в 20 раз; масса и объем устройства для уплотнения каналов с временным разделением — соответственно в 25 и 35 раз. Применение тонких полимерных пленок, обладающих лучшими, чем бумага, электрическими характеристиками, привело к уменьшению размеров конденсаторов в 2—4 раза.

Печатный монтаж на слоистых пластиках или пленках полнее удовлетворяет требованиям миниатюризации и высокой надежности, чем классический проводочный монтаж. Наряду с выигрышем в объеме (примерно в 7—10 раз) и в массе РЭА печатные платы обеспечивают хороший доступ к элементам схем, облегчают стандартизацию конструкций РЭА и позволяют автоматизировать ее производство.

Еще более высокую плотность размещения элементов (до 200 в 1 см²) и большую потенциальную надежность (в среднем на 1 порядок), чем схемы, выполненные методом уплотненного монтажа, и микромодули, имеют тонкопленочные схемы РЭА. Все эти важные

достижения в радиоэлектронике тесно связаны с применением новых полимерных материалов и технологич. процессов.

Новая область применения полимерных материалов в РЭА — микроминиатюрные голографич. запоминающие устройства для вычислительной техники. Один из наиболее перспективных материалов для этого — поливинилкарбазол (см. *Винилкарбазол полимеры*), применение к-рого позволило получить запоминающее устройство с высокой чувствительностью и большой разрешающей способностью. Максимальная емкость устройств, в к-рых применены полимерные материалы, на 2—3 порядка больше, а среднее время выборки на 7 порядков меньше, чем у запоминающих устройств на магнитных лентах.

Полимерные материалы применяют не только во вновь разрабатываемой РЭА. Для нек-рых видов серийной РЭА они оказались полноценными заменителями остродефицитных цветных металлов, сплавов и др. материалов и, кроме того, способствовали усовершенствованию конструкции изделий. Например, корпуса интегральных схем и полупроводниковых приборов из пластмасс не уступают по надежности керамическим, но значительно дешевле и легче последних.

Требования к полимерным материалам, применяемым в производстве радиоэлектронной аппаратуры. В большинстве случаев полимерные материалы применяют в РЭА, работающей при сравнительно невысоких напряжениях в слаботочных высокочастотных и импульсных цепях. В этих случаях к электр. прочности ($E_{пр}$) предъявляют менее жесткие, а к уд. поверхностному (ρ_s) и уд. объемному (ρ_v) электр. сопротивлению, тангенсу угла диэлектрич. потерь $\text{tg } \delta$ и диэлектрич. проницаемости ϵ — более жесткие требования. Материалы, предназначенные для применения при высоком напряжении (в высокочастотной аппаратуре и, особенно, в высоковольтных устройствах), должны иметь малые значения ϵ и $\text{tg } \delta$ и высокие значения ρ_v и ρ_s , т. к. в противном случае мощность, рассеиваемая в материале, может достигнуть недопустимо больших значений. Если полимерный материал используют в колебательном контуре, большие диэлектрич. потери нежелательны в связи с увеличением активного сопротивления, а следовательно, и значения затухания контура. К материалам, работающим в высоковольтных устройствах, предъявляют также требование высокой $E_{пр}$.

Параметры РЭА в большой степени зависят от механич. свойств полимерных материалов: прочности при различных нагружениях, в том числе вибропрочности, а также твердости, эластичности и др.

Важное требование к заливаемым и пропиточным компаундам, особенно применяемым для РЭА в миниатюрном и микроминиатюрном исполнении, — высокая теплопроводность. Доступный и широко применяемый метод повышения этой характеристики — введение теплопроводных наполнителей, напр. порошков металлов и их окислов, нитрида бора, молотого кварца, талька и др.

К компаундам, помимо необходимых влагозащитных и электроизоляционных свойств, предъявляют также след. требования: отсутствие химич. взаимодействия с др. материалами и деталями; достаточно низкая темп-ра стеклования и небольшие внутренние напряжения (при больших напряжениях возможен обрыв тонких проводов намоточных изделий, обратимое или необратимое изменение параметров герметизированных деталей, растрескивание и отслоение компаундов от стенок кожуха). Во многих случаях требуются также малая усадка компаунда, его хорошая адгезия и близость температурных коэфф. линейного расширения компаунда и материала герметизируемой детали.

Иногда большая усадка компаунда играет и полезную роль, напр. в случае герметизации выводов с помощью компаунда, обладающего плохой адгезией к материалу детали.

Нек-рые материалы для РЭА (компаунды, прессматериалы), применяемые для ремонта контактов реле, контактных колец и выводов, должны обладать повышенной электрической проводимостью. Способы улучшения этого показателя такие же, как при повышении теплопроводности; наилучшие результаты получают при наполнении полимерных материалов порошками серебра или графита (см. *Металлонаполненные полимеры, Электропроводящие полимерные материалы*).

Микроминиатюризация и связанная с ней высокая плотность монтажа предъявляют к герметизирующим материалам особые требования — обеспечение надежной изоляции между элементами при малых изоляционных расстояниях; сохранение функциональной точности аппаратуры; обеспечение защиты сложных элементов, чувствительных к механич. нагрузкам. К полимерным материалам для РЭА все чаще предъявляется требование высокой нагревостойкости. Однако это необходимо далеко не всегда (напр., для схем с полупроводниковыми приборами выполнение этого требования не обязательно).

Особенности технологии применения полимерных материалов в производстве радиоэлектронной аппаратуры. Основные методы герметизации РЭА — заливка (получение монолитной, или литой, изоляции — см. *Литье компаундов*) или пропитка компаундом (лаком) с пониженной вязкостью. На одном или нескольких герметизированных пропиткой элементах РЭА создают дополнительный слой герметизирующего материала, погружая изделие в жидкий компаунд или помещая его в форму, в к-рой на изделии получают слой, напр. термопласта, методом *литья под давлением*. При погружении для образования слоя повышенной толщины применяют компаунды, обладающие тиксотропными свойствами.

Прогрессивные приемы герметизации намоточных изделий — струйная (капельная) пропитка, а также совмещение этого процесса с намоткой. Перспективен способ герметизации РЭА *напылением* в псевдоожженном слое порошкового полимерного материала. Заливка и напыление обеспечивают лучшую защиту РЭА от воздействия влаги, чем др. способы герметизации.

Отвержденные заливочные компаунды или клеевые соединения, а также покрытия, получаемые напылением, образуют, как правило, монолитные системы, к-рые с трудом поддаются ремонту, а чаще вообще не пригодны для ремонта. Это учитывают при конструировании РЭА, напр. собирают аппаратуру из отдельных герметизированных блоков. Такой блок в случае выхода его из строя заменяют новым. Затраты на эту операцию частично или полностью компенсируются экономией, получаемой от повышения надежности залитого блока и блочной РЭА в целом. Кроме того, замена блока м. б., в отличие от ремонта, выполнена оператором невысокой квалификации.

При низких темп-рах литая изоляция может растрескиваться (особенно в случае деталей с острыми углами). Проблемы предупреждения растрескивания решаются путем создания деталей соответствующих конструкций, применения демпфирующих прокладок, правильного выбора компаундов и модифицирующих добавок к ним.

В нек-рых случаях герметизация может вызвать повышение массы РЭА, а герметизирующие материалы оказаться несовместимыми с другими, применяемыми в изделии, напр. с материалами для изоляции проводов, клеями и др. Наконец, свойства полимерных

материалов менее стабильны, чем свойства керамики, слюды и др. неорганич. электроизоляционных материалов, а также металлов.

Основная причина старения полимерных материалов в РЭА — повышенная темп-ра. При этом основные электроизоляционные свойства полимеров изменяются незначительно или даже в желательном направлении: повышается ρ_v , снижаются ϵ и $\text{tg } \delta$. Более опасно для РЭА изменение при старении физико-механич. свойств полимера, сопровождающееся увеличением внутренних напряжений в материале, снижением его относительного удлинения. Это приводит к растрескиванию изоляции, в результате чего ухудшаются ее влагозащитные свойства и уменьшается электр. прочность. Факторы, ускоряющие старение полимерных материалов в РЭА, — одновременное действие повышенной темп-ры, влаги, радиации, а также озона, образующегося при ионизации воздуха в высоковольтных устройствах.

Виды полимерных материалов, применяемых в производстве радиоэлектронной аппаратуры. Ассортимент полимерных материалов, применяемых в РЭА, весьма разнообразен. Наряду с компаундами широко используют также лакокрасочные материалы, клеи, пенопласты, пленки, слоистые пластики, прессматериалы и др.

Применение в РЭА заливочных и пропиточных эпоксидных компаундов, обладающих малой усадкой, отличной адгезией к герметизируемым поверхностям, хорошими влагозащитными и электроизоляционными свойствами, обусловило переход от крупногабаритных высоковольтных конструкций с металлич. корпусами, жидким диэлектриком и керамич. изоляторами к бескорпусной конструкции РЭА с литой изоляцией. Такие конструкции проще, меньше по габаритам, легче, могут храниться в течение длительного времени, стойки в тропич. климате. Применение некоронирующих изоляторов из эпоксидных смол с введенными в их тело заземленными экранами обеспечивает равномерное распределение напряженности поля. Эпоксидные компаунды используют также в производстве малогабаритных высоковольтных трансформаторов, дросселей, герметичных токоподводов, к-рые могут эксплуатироваться под высоким давлением, компактных блоков аппаратуры и др. Темп-ра длительной эксплуатации этих компаундов не превышает в большинстве случаев 130—150 °С.

Морозостойкость, высокая нагрево- и влагостойкость, стойкость к тепловым ударам, малая зависимость электр. характеристик от темп-ры, хорошие технологич. свойства обусловили широкое применение в РЭА кремнийорганических компаундов. Последние могут длительно работать при темп-рах от —80 до 260 °С. Способность этих компаундов отверждаться при комнатной темп-ре используют при герметизации РЭА, не допускающей нагрева. Плохая адгезия компаундов препятствует их применению в нек-рых конструкциях; известные же методы использования адгезионных подслоев усложняют технологию герметизации.

Эластичные полиуретановые компаунды морозостойки, имеют хорошую адгезию к металлам и пластмассам. Применение этих материалов целесообразно для герметизации элементов, чувствительных к внутренним напряжениям, напр. трансформаторов с пермаллоевыми или ферритовыми сердечниками. Способность отверждаться при темп-рах не выше 60—80 °С делает эти компаунды пригодными для заливки схем с полупроводниковыми приборами, селеновых выпрямителей и др.

В тех случаях, когда требуются материалы с малыми диэлектрич. потерями, часто применяют компаунды на основе полистирола, а также со-

полимеров с высоким содержанием стирола. Такие материалы работают, как правило, при темп-рах ниже 100—120 °С, имеют большую усадку и большой температурный коэфф. линейного расширения, подвержены растрескиванию при термоударах. Это, а также некие трудности, затрудняют ограничивают применение полистирольных компаундов.

Пропиточные и заливочные компаунды на основе метакрилатов характеризуются эластичностью в широком диапазоне темп-р, малыми внутренними напряжениями и высокой стойкостью к термоударам. Их применяют для герметизации блоков РЭА, работающих в условиях высокой влажности. Эти компаунды могут полимеризоваться при темп-рах до 70 °С и удобны для герметизации блоков с полупроводниковыми приборами и деталями, чувствительными к воздействию внутренних напряжений. Длительно допустимая рабочая темп-ра метакрилатных компаундов не превышает 120 °С.

Важное значение в производстве РЭА имеют лакокрасочные материалы на основе эпоксидных, алкидных, полиэфирных смол, кремнийорганич. полимеров, нитроцеллюлозы и др. пленкообразующих веществ. Эти материалы выполняют в РЭА электроизоляционные, антикоррозионные и декоративные функции. Лаки и эмали применяют для пропитки namoточных изделий, волокнистой и пористой изоляции с целью повышения их электрич. и механич. прочности, теплопроводности и влагостойкости, для образования на поверхности лакируемых деталей прочной, гладкой и влагостойкой пленки, увеличивающей поверхностное сопротивление утечки и напряжение поверхностного разряда.

Среди разнообразных синтетич. клеев (см. *Клеи синтетические*) особое место в производстве РЭА занимают эпоксидные клеи, к-рые отличаются высокими адгезионными свойствами, хим-, плесене- и влагостойкостью. Сравнительно небольшая вязкость таких клеев позволяет заполнять узкие полости и достигать высокой прочности и герметичности клеевого соединения. Эпоксидные клеи не требуют, как правило, давления при склеивании; многие из них м. б. отверждены при комнатной температуре. Применение эпоксидных и др. клеев упрощает технологию изготовления РЭА. Замена пайки и сварки склеиванием обуславливает меньшее коробление и др. деформации РЭА (это особенно важно в производстве прецизионных приборов), а также устраняет опасность возникновения гальванических пар.

Применение в производстве РЭА пенопластов обусловлено их малой объемной массой, низкими значениями ϵ и $\text{tg } \delta$, повышенной радиопрозрачностью. Благодаря этому пенопласты применяют в обтекателях антенн радиолокационных станций, для герметизации и изолирования деталей и схем РЭА. Вспенивающиеся компаунды применяют вместо компаундов, образующих монолитные герметизирующие слои, для заливки РЭА в тех случаях, когда необходимо уменьшить ее массу и снизить стоимость.

Для заливки схем с печатным монтажом и модулей широко применяют пенополиуретаны с объемной массой 0,032—0,32 г/см³. Основные недостатки этих материалов — ухудшение электроизоляционных свойств при длительном увлажнении, относительно невысокая стойкость к тепловому старению. Помимо пенополиуретанов, в РЭА применяют пенофенопласты, пеноэпоксиды, пенополиорганилосилоксаны, пенополистирол. Для всех пенопластов характерна низкая теплопроводность.

Разнообразные пленочные материалы толщиной 2—200 мкм используют как прокладочный материал в производстве трансформаторов, конденсаторов и электромеханич. устройств, а также для изо-

лирования проводов и кабелей, изготовления гибких плат печатного монтажа. Для этих целей применяют полиэтиленовую, поливинилхлоридную, полистирольную, полиэтилентерефталатную, фторопластовую пленки (см. *Пленки полимерные*). Значительный интерес для РЭА, работающей в широком диапазоне темп-р (от —190 до 250 °С), а также в условиях вакуума и действия радиации, представляют полиимидные пленки, имеющие малую усадку при старении. Их применяют для изготовления изоляционных прокладок, основы печатных схем, магнитных лент и др.

В ремонтных и монтажных работах используют пленки из поливинилхлорида или полиэтилена с клеящим подслоем. Из этих же полимеров, подвергнутых облучению, изготавливают тонкостенные трубки, колпачки, муфты и наконечники, к-рые при нагревании до определенной темп-ры дают значительную усадку. Такими изделиями герметизируют и упрочняют места пайки, стыки кабелей и др.

Слоистые пластики и волокнистые широко применяют как конструкционные и изоляционные материалы для изготовления щитов, панелей, плат и др. деталей. Очень велика роль слоистых пластиков, особенно стеклотекстолита, как материала подложки плат печатного монтажа толщиной 0,25—3 мм (жесткие платы) или 0,25—0,1 мм и менее (гибкие платы). В условиях повышенной влажности и действия механич. нагрузок наиболее пригодны эпоксидные стеклопластики, стоимость к-рых относительно высока.

Пропитанные электроизоляционными лаками волокнистые материалы, напр. лакошелк, применяют как прокладки в обмотках. Трубки из стекловолокна, синтетич. или хлопчатобумажных волокон служат изоляторами проводов при монтаже электроаппаратуры. Такие трубки должны быть износостойкими, выдерживать перегибы на 90°, а также воздействие нек-рых растворителей, полимерных заливочных и пропиточных материалов и влаги.

Большое значение в РЭА приобретают также бумага и картоны, изготовленные из нагревостойких синтетич. волокон, напр. из ароматич. полиамидов (см. *Бумага из синтетических волокон*).

В производстве РЭА, особенно изделий с малыми изоляционными расстояниями между токоведущими элементами, широко применяют кремнийорганические гидрофобизаторы (см. *Гидрофобизаторы*), к-рые предотвращают появление токоведущих мостиков.

В значительном количестве в производстве РЭА используют прессовочные и литьевые пластмассы для изготовления установочных деталей, изоляторов, механизмов управления, корпусов приборов, а также для опрессовки элементов схем (конденсаторов, сопротивлений и др.). Основные критерии при выборе этих материалов — нагревостойкость и частота электромагнитного поля, в к-ром они должны эксплуатироваться. В высокочастотных цепях применяют преимущественно термопласты с пониженными диэлектрич. потерями (полистирол, полиэтилен, полипропилен, фторопласты), а также кремнийорганич. полимеры; в низкочастотных — гл. обр. пластмассы на основе термореактивных смол (полиэфирных, эпоксидных, феноло-формальдегидных и др.).

Лит.: Белевцев А. Т., Технология производства радиоаппаратуры, 2 изд., М., 1971; Богородица и Н. П., Пасынков В. В., Материалы радиоэлектронной техники, М., 1969; Васильев А. В., Микроминиатюризация военной электронной аппаратуры, М., 1969; Волк М., Леффорд Ж., Стетсон Р., Герметизация электротехнической и радиоэлектронной аппаратуры, пер. с англ., М.—Л., 1966; Майофис И. М., Химия диэлектриков, М., 1970; Харпер Ч., Заливка электронной оборудования синтетическими смолами, пер. с англ., М.—Л., 1964; Черняк К. И., Неметаллические материалы в судовой электро- и радиотехнической аппаратуре. Справочник, 2 изд., Л., 1970. А. К. Варденбург, А. И. Галушко.

ПОЛИМЕРЫ В СЕЛЬСКОМ И ВОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ (polymers in agriculture and melioration, Polymere in Landwirtschaft und Melioration, polymères dans agriculture et amélioration).

С о д е р ж а н и е:

Растениеводство	949
Земледелие	953
Упаковка и хранение сельскохозяйственной продукции, химикалий и гербицидов	954
Животноводство	954
Мелиорация и сельскохозяйственное водоснабжение	955

Применение полимерных материалов в производстве сельскохозяйственных продуктов, животноводстве, при орошении и осушении земель, водоснабжении и обводнении пастбищ — одно из важнейших направлений научно-технич. прогресса в этих отраслях народного хозяйства. Тенденция ко все более широкому использованию полимерных материалов характерна для всех стран с развитым сельским хозяйством.

Растениеводство. В этой отрасли сельскохозяйственного производства полимерные материалы используют в строительстве культивационных сооружений, для мульчирования почвы, дражирования семян и др.

Применение полимеров в строительстве культивационных сооружений позволяет значительно уменьшить число несущих деталей и благодаря этому снизить капиталовложения. Из полимерных материалов м. б. построены сооружения сферич. формы с минимальным числом непрозрачных элементов, в т. ч. такие, к-рые с применением стекла построить невозможно (напр., воздухоопорные конструкции).

В строительстве культивационных сооружений используют пленки из полиэтилена, пластифицированного поливинилхлорида, полиамидов (см. *Пленки полимерные*), а также жесткие материалы из полиэфирных стеклопластиков, непластифицированного поливинилхлорида (*винилпласта*) и др.

Значительная прозрачность полиэтиленовой пленки в ИК-области спектра (5—15 мкм — см. таблицу) обуславливает понижение темп-ры внутри культивационного сооружения в ночное время (при конденсации влаги на внутренней поверхности пленки степень охлаждения резко уменьшается). Полиэтиленовые пленки больше, чем др. пленочные материалы, рассеивают проникающую радиацию.

Прозрачность нек-рых материалов в различных областях солнечного спектра (%)

Материал*	Длина волны, мкм			
	0,295—0,400	0,400—0,750	0,750—2,000	5—15
Полиэтиленовая пленка стабилизированная	26	80	80	80
Поливинилхлоридная пленка	22	88	88	10
Ацетобутиратцеллюлозная пленка	30	85	85	5
Полиамидная пленка	73	87	88	30
Стеклопластик	4	80	85	2
Стекло	46	83	85	0

* Толщина пленок всех типов 0,1 мм, стеклопластика — 1,5—2,0 мм, стекла — 2,5—3,0 мм.

Гидрофобность поверхности полиэтиленовой пленки (угол смачивания 83°) и накопление на ней значительного количества статич. электричества приводит к ее необратимому запылению и, следовательно, к уменьшению прозрачности (на 20% и более в течение сезона). Этот недостаток устраняют при помощи *антистатиков*, к-рые вводят в полимер или наносят на поверхность пленки. Гидрофилизация поверхности полиэтиленовой пленки при одновременном улучшении ее атмосферостой-

кости достигается облучением пленки, содержащей фотосенсибилизаторы, УФ-лучами; проницаемость самой пленки для УФ-лучей при этом не изменяется. Для районов с высокими летними темп-рами перспективны металлизированные (напр., алюминием) пленки с высокой отражательной способностью, благодаря чему уменьшается опасность перегрева растений в укрытии. См. также *Полиэтиленовые пленки*.

Поливинилхлоридные пленки более прозрачны, чем полиэтиленовые, в видимой области спектра. При запылении они м. б. легко очищены водой. Вследствие меньшей проницаемости для теплового излучения в укрытиях из этой пленки лучше сохраняется тепло. Стабилизированные пленки могут эксплуатироваться не менее 8—10 мес, т. е. в течение 2—3 сезонов. В Японии используют также пленки из пластифицированного поливинилхлорида, покрытые специальными составами, препятствующими вымыванию пластификатора. Поверхность такой пленки длительно сохраняет гидрофильность и не запыляется. См. также *Поливинилхлоридные пленки*.

Высокая прозрачность полиамидных пленок в видимой части солнечного спектра, малая проницаемость для ИК-облучения и гидрофильность их поверхности создают благоприятные микроклиматич. условия для развития растений. Урожайности растений и качество урожая в укрытиях из этих пленок обычно выше, чем в укрытиях из других пленочных материалов. Однако, несмотря на отмеченные достоинства, полиамидные пленки имеют в растениеводстве ограниченное применение из-за их склонности к значительному водопоглощению и изменению размеров при эксплуатации. Поэтому такие пленки используют гл. обр. при сооружении малогабаритных укрытий (см. ниже) с подвижными натягивающими устройствами. См. также *Полиамидные пленки*.

Перспективны для сельского хозяйства пленки из сополимера этилена с винилацетатом (е в а ф и л ь м, н и п о ф л е к с GF — Япония). Они атмосферостойки, мало запыляются, имеют высокую прозрачность в видимой части солнечного спектра, мало проницаемы для УФ- и ИК-лучей, эластичны и морозостойки. Большой интерес как ограждающий материал могут представить пленки из *ацетобутирата целлюлозы* (см. также *Эфиrhoцеллюлозные пленки*) и прозрачные, прочные, хим- и термостойкие *полиэтилентерефталатные пленки*, применение к-рых ограничено их относительно высокой стоимостью.

Проводятся работы по использованию цветных пленок, что может в ряде случаев оказывать благоприятное влияние на процессы обмена веществ в растениях. Напр., салат, выращенный под цветными пленками, отличается от выращенного в укрытиях из прозрачной пленки повышенным содержанием углеводов и общего азота. Разрабатываются также пленки, отражающие ИК-радиацию; в укрытиях из этих пленок создается более равномерный температурный режим.

Довольно значительное распространение в строительстве самонесущих культивационных сооружений (без опорных элементов) получили жесткие материалы на основе непластифицированного поливинилхлорида и полиэфирных стеклопластиков. Последний отличается хорошей прозрачностью для видимой части солнечного спектра и почти полной непроницаемостью для дальних ИК-лучей. Вследствие способности этого материала рассеивать солнечные лучи он может стать одним из эффективных средств борьбы с перегревом растений в культивационных сооружениях, эксплуатируемых в южных районах. Благодаря высокой атмосферостойкости стеклопластика срок его службы может достигать 3—5 лет.

Пленочные полимерные материалы широко используют для строительства обычных многоблочных теп-

лиц (типа стеклянных). Получили также распространение теплицы арочной формы (крупногабаритные тоннели) шириной ок. 4 м, длиной 25—30 м и высотой 1,7—2,0 м. Опорами для них служат прутковое железо, профилированный алюминий, стальные трубы, дерево. Используются блочные теплицы с арочной кровлей, а также теплицы башенного типа из жестких полимерных материалов. Южнее 60° сев. шир. теплицы из полимерных материалов могут эксплуатироваться круглый год.

Для создания малогабаритных укрытий (тоннелей высотой 0,7—1,2 м и шириной 1,0—1,5 м) применяют тонкие полимерные пленки (50—80 мкм). Опорами для них служат дуги из жестких полимерных прутков (напр., поливинилхлоридных), деревянные планки или металлич. проволока диаметром 4—6 мм.

Для воздухоопорных теплиц, дешевизна сооружения и эксплуатации к-рых удачно сочетается с технич. возможностями оптимизации режимов выращивания растений, применяют пленки толщиной не менее 0,12—0,15 мм. Для поддержания формы внутри теплицы создают небольшое избыточное давление [выше наружного на 98—118 н/м² (10—12 мм вод. ст.)] путем постоянного поддува воздуха, подаваемого вентилятором. Разработана также блочная ветроустойчивая теплица с плоской кровлей, к-рая может работать и без поддува воздуха. Существуют надувные теплицы таких размеров, что в них можно применять обычные машины для обработки почвы.

Увеличение срока службы культивационных сооружений из полимерных материалов и повышение их ветроустойчивости достигаются при использовании пленок, армированных стекловолокном или синтетич. волокнами, напр. полиэфирными.

Из-за большей герметичности культивационных сооружений (по сравнению со стеклянными теплицами) в них возможны сильные перегревы в дневные часы и резкое понижение темп-ры воздуха в ночные. Поэтому сооружения, эксплуатируемые в континентальном климате, должны иметь устройства для обогрева воздуха. Для борьбы с перегревами в малогабаритных тоннелях целесообразно при возделывании отдельных культур, напр. земляники, применять перфорированные пленки. При возделывании нек-рых культур, напр. томатов, в теплицах или в малогабаритных тоннелях устраивают принудительное вентилирование.

На микроклимат в сооружениях из полимерных материалов влияет также характер конденсата на внутренней поверхности пленки. Напр., на полиэтиленовой пленке, не содержащей антистатиков, образуется конденсат в виде мелких сферич. капель, на поливинилхлоридной — плоские капли, имеющие тенденцию сливаться в один сплошной слой. В последнем случае в укрытие проникает больше солнечной радиации, в том числе и прямой.

В теплицах из полимерных материалов выращивают гл. обр. огурцы и томаты, к-рые созревают в них в среднем на 25—30 дней раньше, чем в открытом грунте. В таких укрытиях можно выращивать овощи, требующие для своего развития большого количества тепла, в тех районах, где их возделывание в открытом грунте вообще невозможно. В ранневесенний период в теплицах выращивают также салат, редис, лук, в позднеосенний их часто используют для выращивания цветов.

Теплицы и малогабаритные туннели из полимерных материалов широко применяют при выращивании земляники. В условиях Ленинградской области эта культура созревает в пленочных теплицах на 35 дней раньше, чем в открытом грунте, а прибавка урожая составляет ок. 20%. Ягоды тепличных растений отличаются повышенным содержанием сахаров и уменьшенной кислотностью. Выращивание земляники в малогабаритных

укрытиях из поливинилхлоридной пленки особенно распространено в Японии, где такими укрытиями занята 1/3 площадей под эту культуру. Эффективным оказалось использование перфорированной пленки с отверстиями диаметром 27—29 мм, через к-рые могут свободно пролетать пчелы.

В ФРГ под перфорированной пленкой выращивают салат, цветную капусту, кольраби, морковь, петрушку и др. овощи. Такую пленку используют и для кратковременного (на 10—20 дней) укрытия растений, что позволяет после высадки в открытый грунт обеспечить их ускоренное развитие (на 8—10 дней).

В полиэтиленовых теплицах и малогабаритных тоннелях создаются благоприятные условия (высокая влажность, рассеянная радиация) для укоренения черенков винограда. На Украине в пленочных теплицах выращивают бахчевые культуры (арбузы, дыни). В Великобритании, Франции, ФРГ дыни возделывают как в теплицах, так и в малогабаритных укрытиях. Наиболее пригодный материал для этой цели — пленка, мало рассеивающая солнечную радиацию, напр. поливинилхлоридная или из сополимера этилена с винилпирролином. Важная проблема плодоводства — защита нек-рых культур, напр. цитрусовых, от неблагоприятных зимних условий — решается также применением укрытий из полимерных пленок, пропускающих ок. 30% видимого света и отражающих максимально возможное количество ИК-лучей. В таких укрытиях темп-ра растений в сильные морозы бывает на 10—12 °С выше, чем в открытом грунте. Укрытия из черной полиэтиленовой пленки используют в Великобритании для выращивания шампиньонов, урожай к-рых достигает при этом 16 кг/м².

Пригодные для посадки сеянцы хвойных деревьев под укрытиями из полиэтиленовой пленки можно получить за 1 год вместо обычно необходимых 2 лет. При этом стоимость таких сеянцев в ~ 2 раза ниже тех, к-рые выращены в открытом грунте. В пленочных тоннелях нек-рые сорта нарциссов начинают цвести на Черноморском побережье Кавказа на 19—30 дней раньше, чем в открытом грунте.

При возделывании растений как в открытом, так и в защищенном грунте почву покрывают различными материалами. Этот агротехнич. прием, наз. м у л ь ч и р о в а н и е м п о ч в ы, существенно улучшает гидротермич. условия корнеобитаемого слоя почвы, способствует более раннему прогреванию ее весной, устраняет образование почвенной корки, приводит к значительной экономии труда на борьбу с сорняками. Наиболее распространены полимерный материал для мульчирования — полиэтиленовые пленки.

Разрабатывается способ мульчирования почвы в теплицах заполненными водой пленочными рукавами (толщина водяного слоя ок. 0,2 м), к-рые укладывают между рядами растений. В дневное время вода в рукавах хорошо прогревается, а ночью отдает тепло. Мульчирование в открытом грунте с использованием гл. обр. прозрачных пленок толщиной 30—40 мкм распространено при выращивании дынь, спаржи, томатов, арбузов, огурцов и др. Для земляники применяют преимущественно черную пленку, толщина к-рой при однолетней культуре составляет 30 мкм, при двухлетней — 40—50 мкм и более. Мульчирование весьма эффективно и при выращивании винограда. Черная пленочная мульча на плодовых культурах улучшает не только водно-физич. свойства почвы и подавляет прорастание сорняков. Она служит также хорошим средством защиты корневой системы от первых сильных морозов (при отсутствии снегового покрова).

При использовании мульчирующих пленок ускоряется развитие многих цветочных культур, напр. флоксов, гладиолусов; одновременно с этим заметно увеличивается количество соцветий.

Черной полиэтиленовой пленкой покрывают посадочные клубни раннего картофеля. Пленку расстилают специальными машинами и после прорастания ботвы делают на ней прорезы. При этом молодые клубни образуются на две недели раньше, чем в случае неукрытых растений, а урожай повышается на 30—50%.

Ведутся работы по созданию мульчирующих пленок, разрушающихся при соприкосновении с почвенной влагой, а также под действием солнечной радиации. Для этой цели применяют, в частности, полиэтиленовую пленку, покрытую сверху слоем крафт-бумаги, а также пленку из полибутенов (см. *Бутоны полимеры*). Благодаря использованию таких материалов исключается операция уборки пленки, а почва не засоряется ее отходами.

Водорастворимые пленки на основе *поливинилового спирта* используют для посева семян. При этом семена закладывают между слоями пленки и помещают в почву. Скорость прорастания семян регулируется водорастворимостью пленки. При таком способе посева идеально соблюдаются глубина и равномерность распределения семян по площади.

С целью борьбы с сорняками в пленку, предназначенную для мульчирования, в отдельных случаях добавляют гербициды, растворяющиеся под действием влаги, к-рая конденсируется на поверхности пленки, обращенной к земле.

Д р а ж и р о в а н и е с е м я н (обволакивание их искусственной оболочкой с целью придания округлой формы и увеличения размеров) позволяет благодаря лучшей сыпучести семян высевать их на нужные глубину и расстояние друг от друга. Это способствует ускоренному развитию растений и повышению качества корнеплодов. Пленки широко используют для обвязки прививок при вегетативном размножении плодовых растений. Благодаря этому значительно сокращаются затраты труда, улучшается приживаемость глазков, выход саженцев повышается на 30%. Для обвязки прививок наиболее пригодна пленка из нестабилизированного поливинилхлорида, к-рая быстро стареет и сама отпадает от прививок через 1,5—2 мес.

Стволы плодовых деревьев защищают поливинилхлоридными пленками, содержащими репелленты. За рубежом в полиэтиленовых пленках транспортируют лесопосадочный материал, что обеспечивает его хорошую сохранность. При хранении подвойной лозы широко применяют полиамидную пленку, к-рая позволяет избежать контакта лозы с песком, землей и опилками и исключить т. обр. заражение черенков пятнистым некрозом. При этом повышается также выход саженцев.

Поливинилацетатная дисперсия служит ценным компонентом побелок стволов деревьев, к-рые защищают их от неблагоприятных климатич. условий, напр. солнечных ожогов. Для защиты растений от града и птисц применяют сети из тонких *полиакрилонитрильных волокон*.

Земледелие. Полимерные структурообразователи (гидролизированный полиакрилонитрил, полиакриламид, сополимер метакриловой к-ты с метакриламидом), применяемые в количестве 0,05—0,1% от массы сухой почвы, обуславливают слипание ее мельчайших частиц, что способствует восстановлению макроструктурного состава и резкому улучшению водно-воздушных условий в почве.

Хороший эффект достигается при внесении смеси полиакриламида с *поверхностно-активными веществами* (напр., диметиламмонийхлоридом) в поверхностный слой почвы толщиной 2—3 см. Этот слой защищает почву от образования вредной для влаго- и газообмена поверхностной корки, аккумулирует осадки, уменьшает испарение влаги, благоприятно действует на биол. процессы в почве. При использовании поверхностно-активного вещества резко сокращается расход структурообразователя.

Большой интерес представляет применение полимерных структурообразователей для защиты поверхности почвы от эрозии. С этой целью используют, в частности, бутадиен-стирольные латексы (см. *Латексы синтетические*), образующие пленки, к-рые обладают хорошей адгезией к частицам почвы и стойкостью к старению. Применение латексов в количестве 100—150 *кг/га* обеспечивает устойчивость почвы к ветровой эрозии при скорости ветра до 25 *м/сек*.

Новые возможности для улучшения водно-воздушных свойств почвы открывает использование *пенопластов*, напр. на основе мочевино-формальдегидных смол (см. *Мипора*), к-рые м. б. получены непосредственно в полевых условиях одновременным распылением всех входящих в их состав компонентов. Эти материалы, отверждающиеся с образованием рыхлых хлопьев, используют как в открытом, так и в защищенном грунте. При выращивании растений они могут также служить заменителями корнеобитаемого слоя почвы. Мочевино-формальдегидные пенопласты содержат до 70% открытых пор, к-рые могут заполняться водой, почти полностью доступной для растений. Эти материалы могут служить также источником азота для растений. При орошении полей они способствуют более длительному удержанию влаги в почве.

За рубежом в земледелии широко используют также *пенополистирол* с закрытыми порами, к-рый особенно эффективен на переувлажненных глинистых почвах с плохим воздушным режимом. Этот пенопласт не поглощает воду, не подвержен воздействию микроорганизмов и может использоваться в течение нескольких лет.

Упаковка и хранение сельскохозяйственной продукции, химикалий и гербицидов. Для этой цели широко применяют *гидрохлоридкаучуковые пленки*, а также водорастворимые пленки на основе поливинилового спирта (последние — для хранения токсичных, пачкающих или пылевидных материалов).

Разработан способ длительного хранения корнеплодов, напр. моркови, в открытых или перфорированных полиэтиленовых мешках емкостью до 35 *кг*. При этом естественная убыль моркови в 1,5—2 раза меньше, чем при ее хранении в песке или в деревянных ящиках. В пленочных емкостях длительно сохраняются аромат, вкус и цвет продуктов соления и квашения. Свежие огурцы, упакованные под вакуумом в полиэтиленовую пленку толщиной 50 *мкм*, могут храниться при обычной темп-ре в течение 2 недель.

Для хранения яблок используют герметизированные надувные камеры, покрытые изнутри *пенополиуретаном*. В газовой среде, содержащей 92% азота, 3% кислорода и 5% углекислого газа, срок хранения достигает 10 *мес*. Мочевино-формальдегидные пенопласты применяют для хранения моркови непосредственно в поле. Пена толщиной 2,5 *см*, к-рая отверждается в течение 1 ч после нанесения ее на корнеплоды, обеспечивает хорошую защиту от морозов всю зиму.

Животноводство. Использование полимерных пленок, гл. обр. полиэтиленовых, для силосования кормов обеспечивает более высокое качество силосной массы. Пленки применяют как при наземном способе силосования, так и для перекрытия полубашен и траншей перед укрытием силоса слоями соломы и земли. При этом слой гниения силоса уменьшается от 15 до 2—3 *см*, создается лучшая герметичность при его закладке, снижаются затраты труда. Силосная масса, укрытая пленкой, может храниться в течение длительного времени. При использовании пленок для силосования сырья с влажностью не более 75% почти полностью устраняются отходы силоса, а скрытые потери сухого вещества вследствие угара составляют всего 4—10%. Качество силоса при этом улучшается: в нем увеличивается содержание молочной кислоты и уменьшается содержание масляной.

Полимеры успешно используют в ветеринарии в качестве компонентов лечебных препаратов и профилактич. средств. Такие препараты, как «синий иод» (иодный комплекс поливинилового спирта), поливинилпирролидон нетоксичны, обладают широким антимикробным спектром действия. Перспективно применение полимеров в качестве пролонгаторов действия некоторых лечебных средств; например, *карбоксиметилцеллюлоза* — эффективный пролонгатор действия акрицидных препаратов.

Мелиорация и сельскохозяйственное водоснабжение. Полимерные материалы применяют при орошении и для предотвращения потерь воды на фильтрацию из оросительных каналов и водоемов, при изготовлении труб различного назначения, а также в строительстве водохозяйственных сооружений.

Основные материалы для противofильтрационных экранов, используемые в СССР, — пленки из полиэтилена низкой плотности, стабилизированного газовой канальной сажей (1,5—2,0% в расчете на массу полимера), и из пластифицированного поливинилхлорида. Толщина этих пленок обычно 0,2—0,4 мм, а ширина должна быть максимально возможной для уменьшения числа швов в экране. Полиэтиленовые экраны более эластичны и морозостойки, чем поливинилхлоридные (последние становятся жесткими в результате постепенного улетучивания пластификатора). Преимущество поливинилхлоридных пленок — лучшее сопротивление прокалыванию. За рубежом для устройства экранов используют также пленки из каучуков, напр. хлоропренового, бутилкаучука, а также полиизобутилена.

Устройство пленочных экранов возможно во всех грунтах, тогда как строительство бетонных экранов на просадочных грунтах обычно не рекомендуется. При использовании пленок сокращаются сроки строительства сооружений, уменьшается их стоимость, резко снижаются транспортные расходы благодаря уменьшению массы строительных материалов.

Пленочные экраны м. б. постоянными (с защитным слоем из грунта или бетона) или поверхностными (без защитного слоя). Последние используют и для защиты оросительных каналов от размывания водой. Незащищенные экраны разрушаются обычно после 2—3 лет эксплуатации. Расчетный срок службы защитных экранов из пленок толщиной не менее 0,2 мм для южных районов СССР 25—30 лет, для северных — 35—40 лет.

Стоимость пленочных экранов с защитным слоем из грунта в 1,5—3 раза ниже стоимости монолитной бетонной облицовки и почти в 5 раз меньше стоимости сборной железобетонной. Производительность при строительстве пленочных экранов в 4—8 раз выше, чем при ручном способе бетонирования каналов, и практически равна ей при бетонировании с помощью бетоноукладочных машин.

Противofильтрационные пленочные экраны сооружают на различных водоемах и водохранилищах, их используют для экранирования низконапорных земляных дамб и плотин, для гидроизоляции оползневых откосов. Они служат также для охраны водных источников от загрязнения сточными водами.

Из полиэтилена и из поливинилхлорида изготавливают трубы для закрытых оросительных и коллекторно-дренажных систем, а также для временных трубопроводов, к-рые укладывают на поверхности земли. Относительная легкость труб из пластмасс по сравнению с этими изделиями из традиционных материалов (стали, чугуна, асбестоцемента) позволяет снизить стоимость строительства протяженных оросительных трубопроводов. Это обусловлено сокращением трудовых затрат на строительные-монтажные работы, а также транспортных расходов и объема земляных работ, поскольку трубопроводы из полимерных материалов можно монтировать на бровке траншей.

Трубы из пластмасс можно укладывать в агрессивных средах, а также в подвижных грунтах, где укладка труб из традиционных материалов требует значительных дополнительных затрат. Кроме того, трубы из пластмасс меньше истираются наносами, имеют лучшие пропускную способность и гидравлич. характеристики. Полиэтиленовые трубы более стойки, чем поливинилхлоридные, к гидравлич. удару. При размораживании они восстанавливают свое первоначальное поперечное сечение.

Трубы из полимерных материалов диаметром 100 мм и выше, наиболее широко используемые в оросительных системах, пока еще дороже труб из традиционных материалов. Однако отмеченные выше преимущества труб из полимерных материалов обуславливают целесообразность их применения при строительстве закрытых оросительных систем.

В коллекторно-дренажных системах обычно используют гладкостенные трубы (диаметр до 200 мм) из полиэтилена высокой плотности с круглой перфорацией (3—5 мм). Применение для этих целей гофрированных труб позволяет укладывать их при высоком стоянии грунтовых вод и в оспылающих грунтах без предварительного рытья траншей (бестраншейная укладка специальными дреноукладчиками). Производительность при таком способе укладки примерно в 10 раз больше, чем при обычном траншейном, а укладка труб обходится примерно в 3—4 раза дешевле.

В поливной технике полимерные материалы используют взамен металлов, древесины и др., а в отдельных случаях и в сочетании с ними. Этим обеспечиваются сравнительно малая масса конструкций поливного оборудования, легкость их сборки, разборки и транспортировки. Разработаны конструкции поливных трубопроводов, сифонов-водовыпусксов, регулирующих щитов, водосливов, гидротехнич. лотков и деталей насосов из стеклопластиков, а также труб диаметром до 800 мм, изготавливаемых из полиэтиленовых лент способом намотки, и др. Из полиэтилена высокой плотности, полипропилена, полиакрилатов и др. изготавливают детали дождевальных аппаратов. При поливах по бороздам и полосам широко применяют гибкие трубопроводы из капроновой ткани, пропитанной полиизобутиленом. Производительность при поливе увеличивается при этом в 2,5 раза. В поливных устройствах широко используют также гибкие напорные шланги из армированного нейлоном поливинилхлорида диаметром 100—500 мм, выдерживающие напоры до 3,6 Мн/м² (36 кгс/см²).

При облицовках оросительных каналов свежеложенный монолитный бетон защищают лаком этиноль (см. *Дивинилацетиленовые лаки и эмали*). Благодаря этому в значительной степени предотвращается испарение влаги из бетона в начальный период его твердения и бетон приобретает необходимую прочность за более короткое время.

Для герметизации деформационных швов в сборных и монолитных бетонных и железобетонных облицовках оросительных каналов, лотках и др. гидротехнич. сооружений используют *герметизирующие составы*, напр. на основе тиокола или бутилкаучука. При замене металлич. листов или древесины *полимербетоном* на основе мономера ФА трудоемкость облицовки поверхности гидросооружений, работающих в зоне интенсивного истирания или кавитационной эрозии, уменьшается на 30—35%, а себестоимость — на ~20%.

Для закрытого дренажа — наиболее совершенного способа осушения земель — применяют гл. обр. трубы из полиэтилена высокой плотности.

Опыт СССР свидетельствует о том, что применение дренажных труб из пластмасс вместо гончарных для строительства осушительных систем в устойчивых минеральных грунтах позволяет повысить производитель-

ность дренажных машин на 25%, сократить транспортные расходы в 4—6 раз и снизить затраты ручного труда в 2,5—4 раза. Длинные плети дренажных труб из пластмасс можно укладывать в траншеи без предварительного осушения массива. При укладке дренажа из пластмасс в глубоких торфяниках, пльвунах и др. грунтах с неустойчивыми дном и стенками траншей отпадает необходимость в тяжелом ручном труде, производительность почти в 2 раза выше, чем при укладке гончарного, а стоимость строительства в нек-рых районах (напр., в республиках Прибалтики, БССР) снижается на 10—15%.

В мелиоративной практике используют гофрированные и гладкостенные трубы. Дренажная вода поступает в них через отверстия щелевой или круглой формы. Гладкостенные трубы из пластмасс имеют более ровную, чем гончарные, внутреннюю поверхность, к-рая не смачивается водой, а число стыков в них сводится к минимуму. Поэтому пропускная способность труб из пластмасс выше, чем у гончарных, что позволяет значительно уменьшать их диаметры и уклоны.

Наиболее экономичны по расходу материала и стоимости гофрированные трубы, имеющие высокую прочность в поперечном сечении при минимальной толщине стенок и одновременно большую продольную гибкость, что позволяет транспортировать их в бухтах небольших диаметров. За рубежом наибольшее распространение получили гофрированные трубы из непластифицированного поливинилхлорида, в СССР — из более ударопрочного и морозостойкого полиэтилена высокой плотности.

В нек-рых случаях, прежде всего в глубоких торфяниках, свободных от пней и кустарника, дренаж из пластмассы можно укладывать при помощи специальных дреноукладчиков без траншей.

Для сочленения и наращивания полимерных дренажных труб используют соединительную арматуру (муфты, переходы, тройники, уголки) из полиэтилена низкой плотности. Тройники из этого полимера применяют также для соединения гончарных дренажных коллекторных труб с трубами из пластмассы или с гончарными дренами-осушителями. Все это позволяет значительно повысить производительность труда при строительстве дренажных систем. Перспективы для изготовления осушительных дренажных систем наполненные композиции на основе полиэтилена и непластифицированного поливинилхлорида, а также пористые материалы. Для крепления откосов осушительных каналов в неустойчивых грунтах применяют пористые плиты из хлористого полимербетона на основе мономера ФА, эпоксидных или кумароно-пнденовых смол.

При сельскохозяйственном водоснабжении и обводнении пастбищ используют гл. обр. трубы из полиэтилена высокой плотности; применение труб из поливинилхлорида ограничено из-за склонности полимера к деструкции с выделением НСl. Наиболее важное свойство полиэтилена, определяющее целесообразность использования его в водоснабжении, — морозостойкость: трубы из полиэтилена сохраняют гибкость при темп-рах до -60°C . Кроме того, в трубах из полимерных материалов вода замерзает в 3—4 раза медленнее, чем в стальных, а при многократном замерзании и оттаивании воды трубы не разрушаются.

Трубы стойки к коррозии и не подвержены зарастанию. Поэтому их пропускная способность и качество воды в них при эксплуатации не изменяются. Срок службы труб из полиэтилена достигает 50 лет, т. е. выше срока службы стальных труб без защитных покрытий почти в 10 раз. Стоимость строительства трубопроводов из полиэтиленовых труб диаметром 100 мм (без учета стоимости самих труб) меньше стоимости строительства стальных, асбестоцементных и чугунных трубопроводов

соответственно в 1,5; 2 и 2,5 раза. Возможность строительства полимерных трубопроводов небольших диаметров из разворачиваемых бухт позволяет уменьшить объемы земляных работ и сократить число стыков, что упрощает и удешевляет монтажные работы. При требуемых для поселковых водопроводов сравнительно небольших напорах, не превышающих в большинстве случаев $0,4 \text{ Мн/м}^2$ (4 кгс/см^2), применение металл. труб не оправдано технически и экономически. Полиэтиленовые трубы соединяют между собой сваркой или с помощью муфт, поливинилхлоридные трубы — склеиванием. Стоимость контактной сварки полиэтиленовых труб в 3 раза ниже стоимости сварки стальных.

Снижение затрат труда на транспортировку, монтаж и эксплуатацию обусловили целесообразность применения труб из пластмасс для обводнения пастбищ. Расширяется также применение труб из полиэтилена диаметром 200 мм и более для буровых артезианских скважин.

Лит.: Колясева В. А., Пащенко Т. Е., Рожанская О. Д., Микроклимат культивационных сооружений с пленочными покрытиями, Л., 1966; Мировая практика применения синтетической пленки в овощеводстве, обзор, ВИНТИСХ, М., 1968; Котлов И. Н., Пащенко Т. Е., Применение полимерных материалов в плодоводстве, Л., 1968; Применение синтетических пленок в лесном хозяйстве, М., 1969; Бауман Х., Пластопоника, Л., 1970; Гончарук Н. С., Полимеры в овощеводстве, М., 1971; Пути регулирования почвенных условий жизни растений, под ред. И. Б. Ревута, Л., 1971; Жемойц А. А., Ващенко С. Ф., Технология возделывания овощей в защищенном грунте, М., 1972; 4th International colloquium on plastics in agriculture, June, Paris, 1970; Plastics in agriculture, 5th international colloquium, 5—11 June, Budapest, 1972; Муршко А. И., Пластмассовый дренаж, Минск, 1969; Полимерные материалы в водном хозяйстве, М., 1971; Елшин И. М., Пластбетон, К., 1967; Сокольская В. В., Гидротехническое строительство, № 11, 18 (1969); Баркан И. Л., Новиковский В. Э., Гидротехника и мелиорация, № 5, 117 (1969); Sviklis P. V., Novikowsky V. E., Soviet experience on the use of synthetic materials in irrigation and drainage, в кн.: 8th Congress on irrigation and drainage, Varna, 1972.

И. Л. Баркан, В. Э. Новиковский, Т. Е. Пащенко.

ПОЛИМЕРЫ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ (polymers in building, Polymere im Bauwesen, polymères dans construction).

Содержание:

Введение	958
Материалы и изделия для покрытия полов	959
Отделочные и конструкционно-отделочные материалы	960
Мастики и клеи	962
Теплоизоляционные материалы и акустич. изделия	963
Гидроизоляционные, кровельные и антикоррозионные материалы	963
Санитарно-технич. трубы и оборудование	964
Элементы зданий и сооружений	964

Введение. Строительство относится к наиболее крупным потребителям синтетич. полимеров, их применение в этой отрасли народного хозяйства непрерывно возрастает. Так, если в 1960 мировое потребление пластмасс в строительстве составило 12,4% от общего объема их производства, то в 1965 и 1970 — соответственно 20,8 и 25,1%. При увеличении мирового производства пластмасс за период 1960—1970 примерно в 4 раза объем их потребления в строительстве возрос в 8 раз. Это обусловлено не только уникальными физико-механич. свойствами полимеров, но также и их ценными архитектурно-строительными характеристиками.

Важнейшие проблемы современного индустриального строительства — сокращение сроков возведения зданий и их максимальное облегчение, т. к. применение тяжелых материалов сопряжено с большими транспортными расходами и необходимостью использования тяжелой механизации. Основные преимущества полимеров перед др. строительными материалами — легкость и большая уд. прочность. Благодаря этому м. б. существенно уменьшена масса строительных конструкций; напр., многоэтажное крупнопанельное здание с железобетонным каркасом и ограждающими сте-

нами, перегородками и встроенным оборудованием из полимерных материалов легче кирпичного в 3—4 раза.

Области применения полимеров в строительстве чрезвычайно разнообразны. Известны примеры опытного строительства зданий целиком из полимерных материалов (от конструктивных элементов до оборудования помещений). Однако такие здания еще не получили широкого распространения из-за относительно высокой стоимости полимеров и отсутствия приемлемых для массового строительства оптимальных архитектурных, конструктивных и технологич. решений. Накопленный опыт и технико-экономич. подсчеты показывают, что значительный эффект в строительстве м. б. получен при сочетании полимерных материалов с железобетоном, металлом, стеклом, асбоцементом.

Наиболее широко полимеры используют для покрытия полов и др. отделочных работ, герметизации, гидро- и теплоизоляции, а также для производства труб и др. санитарно-технического оборудования. Из них изготавливают, кроме того, стеновые панели и перегородки, элементы кровельных покрытий (в том числе светопрозрачных), оконные переплеты, двери, объемные санитарно-технич. кабины, пневматические (надувные) строительные конструкции, домики для туристов, оленеводов, полярников, павильоны, киоски и др.

Общие требования, к-рые предъявляют к полимерным материалам независимо от области их применения, — возможность использования при современных индустриальных методах строительства, простота обработки и экономич. эффективность. Последнему требованию отвечают материалы, к-рые характеризуются относительно малой приведенной стоимостью, учитывающей одновременные затраты в строительстве (стоимость материала и производства работ по его применению), капиталовложения в промышленное производство материала, его долговечность и среднегодовые эксплуатационные расходы.

Общее архитектурно-строительное требование к отделочным и конструктивно-отделочным материалам — достаточный ассортимент и соответствие необходимым физико-механич. показателям и эстетич. (художественно-декоративным) характеристикам. Материалы для ограждающих конструкций должны обладать высокой механич. прочностью, атмосферостойкостью, низким коэфф. теплопроводности, а светопрозрачные ограждения, кроме того, — высоким коэфф. светопропускания. Материалы для интерьера должны удовлетворять специальным санитарно-гигиенич. требованиям (отсутствие токсичных летучих веществ и зарядов статич. электричества; последнее требование предъявляют к материалам, к-рые при эксплуатации подвергаются трению).

Материалы и изделия для покрытия полов. Эти материалы изготавливают в виде рулонов, плиток, а также мастичных и полимерцементных составов для бесшовных (монолитных) покрытий. Важнейшие эксплуатационно-технич. требования к ним — высокая износостойкость, небольшая деформируемость под нагрузкой, сохранение цвета, а для рулонных и плиточных материалов, кроме того, стабильность линейных размеров. См. также *Покрытия для полов*.

Экономич. эффективность применения полимерных покрытий полов вместо традиционных (деревянных и др.) обусловлена уменьшением трудоемкости работ (более чем на 50%), значительным сокращением расхода древесины (при замене в одном 80-квартирном доме дощатых полов на полы из синтетич. материалов сохраняется ок. 300 м³ пиломатериалов), уменьшением капиталовложений на организацию производства материалов и снижением одновременных затрат на устройство полов.

Рулонными материалами покрывают полы в помещениях жилых, общественных и нек-рых

промышленных зданий. В условиях полносборного индустриального строительства с железобетонными межэтажными перекрытиями весьма эффективно применение свариваемых между собой поливинилхлоридных рулонных материалов на тепло- и звукоизолирующей подоснове, а также ворсовых ковровых материалов из синтетич. волокон, к-рые укладывают непосредственно на железобетонную панель перекрытия, обеспечивая т. обр. необходимую звукоизоляцию без устройства трудоемкой и дорогой многослойной тепло- и звукоизолирующей подготовки под полы. В жилых зданиях поливинилхлоридные и алкидные рулонные материалы настилают во всех помещениях. В общественных зданиях их не рекомендуется использовать в помещениях с интенсивными пешеходными потоками. Резиновые и коллоксилиновые материалы не применяют обычно в детских учреждениях (сады, ясли) и жилых комнатах. В промышленных зданиях рулонные материалы настилают в бытовых и административных помещениях, а также в таких производственных цехах, где отсутствуют интенсивное движение и воздействие на пол ударных нагрузок, жиров, масел, абразивных материалов.

Достоинства плиточных изделий для полов — простота приклейки к основаниям и ремонта, хорошие эксплуатационные свойства, возможность создания полов разнообразного рисунка. На производство плиток расходуется меньше полимеров, чем на рулонные материалы, т. к. их изготавливают из более наполненных композиций. Однако укладка плиток более трудоемка, чем настилка рулонных материалов, а число швов в покрытии в несколько раз больше.

Плитки из поливинилхлорида применяют преимущественно для устройства полов в помещениях общественных зданий, а также в кухнях, санитарных узлах и подсобных помещениях жилых домов. В общественных зданиях укладывают, кроме того, плитки из резины, а также из синтетич. волокон. Плитки из фенолита и *полимербетона* предназначены гл. обр. для устройства полов в цехах, лабораториях и подсобных помещениях промышленных зданий. В подсобных помещениях зданий различного назначения (кроме помещений с повышенной влажностью) укладывают плитки из кумароно-инденовых смол.

Для получения бесшовных покрытий применяют мастичные составы, напр. на основе дисперсий поливинилацетата, а также составы на основе полимерцеллента, получаемые, напр., из дисперсий поливинилацетата или бутадиен-стирольных латексов (см. *Латексы синтетические*). Мастичные покрытия (толщина 3—5 мм) применяют обычно в помещениях общественных и производственных зданий, в к-рых полы подвергаются слабым механич. воздействиям. Составы на основе полиэфирных и эпоксидных смол используют в помещениях общественных (кроме лечебно-профилактич. и детских) и промышленных зданий (кроме зданий пищевой промышленности) с интенсивным движением и умеренными механическими воздействиями на полы.

Из полимерцементных составов устраивают полы (толщина 15—20 мм) в помещениях общественных и производственных зданий, где на полы воздействуют умеренные механич. нагрузки; поливинилацетатные составы пригодны для полов с сухим режимом эксплуатации. Бесшовные полы могут быть окрашены в любые цвета, а полы из полимерцементного бетона, кроме того, содержат мелкие включения цветного природного камня.

Отделочные и конструктивно-отделочные материалы. Для отделочных работ широко используют рулонные материалы — поливинилхлоридные и полиэтиленовые пленки (см. *Поливинилхлоридные пленки*, *Полиолефиновые пленки*), а также влагостойкие бумажные

обои. Непрозрачные поливинилхлоридные пленки, окрашенные в массу в любые цвета, м. б. покрыты клеевым слоем или иметь подоснову — бумажную, тканевую, эластичную звукопоглощающую (напр., из *пенополиуретана*). На пленки м. б. нанесен печатный рисунок (см. *Печать на полимерах*); их поверхность м. б. гладкой или рельефной. Пленки без подосновы и без клеевого слоя иногда бывают прозрачными или полупрозрачными, благодаря чему их можно использовать в качестве светопропускающих материалов.

Пленки с клеевым слоем применяют для отделки встроенной мебели, дверных полотнищ, стен и перегородок в помещениях с повышенными гигиенич. требованиями (больницы, детские учреждения и др.) и в санитарных узлах квартир; пленки на бумажной подоснове — преимущественно для оклейки стен и перегородок в помещениях жилых и общественных зданий. Пленки на тканевой подоснове служат для отделки стен и устройства раздвижных перегородок в помещениях общественных зданий; пленками на звукопоглощающей эластичной подоснове отделывают помещения с повышенными акустич. требованиями. Пленки без подосновы используют гл. обр. для устройства занавесей и отделки помещений с повышенной влажностью. Из полупрозрачных пленок устраивают подвесные светящиеся потолки; для этой цели м. б. также использованы пленочные материалы, армированные стекловолокном. Бумажные обои с прозрачным пленочным покрытием из поливинилхлорида или полиэтилена выдерживают многократное мытье теплой водой с мылом. Срок службы обоев с покрытием из поливинилацетатной дисперсии в 2—3 раза больше срока службы обычных. В ворсовых обоях, бумажная основа к-рых покрыта короткими синтетич. волокнами, сочетаются высокие декоративные характеристики с звукопоглощающей способностью.

Группа конструктивно-отделочных материалов включает различные листовые и плиточные материалы. *Декоративный бумажно-слоистый пластик*, к-рый может иметь зеркальную или матовую поверхность, любой цвет и рисунок, используют для облицовки стен, панелей, перегородок помещений общественных зданий, для изготовления дверных полотнищ и др. Непрозрачный листовый жесткий поливинилхлорид (*винилпласт*) применяют для облицовки панелей, перегородок, дверных полотнищ и др.; прозрачный бесцветный и полупрозрачный тонированный — для заполнения световых проемов и устройства верхнего освещения. Ударопрочный и атмосферостойкий материал на основе поливинилхлорида, модифицированного хлорированным полиэтиленом (см. *Полиолефины хлорированные*), используют для наружной облицовки трехслойных навесных панелей, фасадов зданий, ограждений балконов, устройства светопрозрачной кровли, заполнения стеновых проемов, изготовления окон и дверей.

Для внутренней облицовки стен и панелей помещений с повышенными гигиенич. требованиями (продовольственные магазины, предприятия общественного питания, лабораторные помещения, кухни, санитарные узлы) применяют плитки из полистирола (см. *Стирола полимеры*). Для устройства потолков, изготовления дверных полотнищ, перегородок, стеновых шкафов и др. встроенной мебели м. б. использованы древесно-стружечные плиты, облицованные синтетич. пленкой, шпоном из ценных пород дерева, декоративным бумажно-слоистым пластиком, а также покрытые лакокрасочными материалами. Древесно-волокнистыми плитами с полимерными покрытиями облицовывают стены и встроенную мебель; их используют также для устройства стеновых панелей в кухнях и санузлах жилых зданий, в лабораториях, магазинах, медицинских учреждениях. См. также *Древесные пластики*.

Из *древесно-слоистых пластиков* изготавливают стеновые трехслойные панели. Бакелизованная фанера

служит гл. обр. для внутренних облицовок в общественных зданиях, а также в качестве наружного слоя щитовых дверей. Эти материалы имеют гладкую, напоминающую лакированную, поверхность с хорошо просматриваемой текстурой древесного шпона.

Непрозрачные листовые *стеклопластики* образуют лицевые поверхности слоистых (преимущественно навесных) панелей. При введении пигментов м. б. получены материалы с необходимыми декоративными характеристиками. Бесцветные или окрашенные в массу прозрачные или полупрозрачные стеклопластики в виде плоских или волнистых листов применяют для ограждения лестниц и балконов, заполнения проемов, устройства перегородок, просвечивающих кровель, световых фонарей, плафонов искусственного освещения, навесов и козырьков над входами. Листы прозрачного волнистого стеклопластика в сочетании с непрозрачными волнистыми асбцементными или стальными листами служат для устройства верхнего освещения в скатных кровельных покрытиях зданий. Их используют и для устройства светопрозрачных панелей бокового освещения.

Полиметилметакрилат (*органическое стекло*) служит для заполнения оконных и дверных проемов, устройства прозрачных перегородок, лестничных и балконных ограждений, акустич. экранов и др. Его используют также для изготовления световых плафонов, ламп люминесцентного освещения. Сферич., конич. и цилиндрич. колпаки из органич. стекла применяют в качестве световых фонарей на плоских кровлях общественных и промышленных зданий. При введении красителей получают цветные прозрачные, полупрозрачные или непрозрачные разновидности этого материала.

Важное значение при отделке зданий, в частности в полносборном строительстве, имеют п р о ф и л ь н ы е (п о г о н а ж н ы е) и з д е л и я — плинтусы, поручни для лестниц, балконов, накладки на проступи лестниц, наличники, нащельники, профили для крепления и обработки швов листовых и рулонных облицовочных материалов и обработки стыков в крупнопанельных зданиях, изготовляемые гл. обр. из поливинилхлорида. Из этого же полимера, а также из *полиуретанов* и резин на основе синтетич. каучуков изготавливают эластичные уплотняющие профили (ленты, полосы, жгуты и др.) для окон, дверей, витрин и стыков в крупнопанельных зданиях.

Одно из ведущих мест среди отделочных полимерных материалов занимают л а к о к р а с о ч н ы е м а т е р и а л ы. Наиболее перспективны среди них краски на основе синтетич. пленкообразующих — алкидных смол (напр., алкидно-стирольные), продуктов совмещения каучуков с кумароно-инденовыми смолами (т. наз. кумароно-каучуковые), хлорированных каучуков, перхлорвиниловых и эпоксидных смол, полиуретанов, дисперсий поливинилацетата, полимерцемента и др. См. также *Лаки и эмали, Краски, Строительные краски, Лакокрасочные покрытия*.

Мастики и клеи. Мастики, применяемые для приклеивания покрытий полов и погонажных изделий, а также для крепления отделочных материалов, должны обладать хорошей адгезией как к этим материалам, так и к материалам основания, био- и термостойкостью (до 50—60 °С), быть нетоксичными. Они должны, кроме того, легко наноситься тонким слоем и склеивать без специальной «пригрузки». В наибольшей степени этим требованиям отвечают мастики на основе продуктов совмещения кумароно-инденовых смол с каучуками, хлоропренового каучука, эпоксидных смол.

Мастики на основе полисульфидных каучуков, бутилкаучука, полиизобутилена, кремнийорганич. и хлоропреновых каучуков используют для герметизации стыков между панелями полносборных зданий, для заделки швов в витринах, окнах, фонарях верхнего света и др. См. также *Герметизирующие составы*.

Для склеивания строительных конструкций (из асбодомента, алюминия, стали, пластмасс, дерева) как друг с другом, так и с пенопластами и др. теплоизолирующими материалами применяют эпоксидные, феноло- и мочевино-формальдегидные, полиэфирные и резиновые клеи (см. *Клеи синтетические*). Наиболее прочные соединения получают при использовании эпоксидных клеев, к-рые применяют в мостостроении для склейки стыков между сборными железобетонными элементами. Это обеспечивает высокие темпы сборки конструкций в любых климатич. условиях, уменьшает трудоемкость и стоимость монтажных работ. По прочностным и деформационным свойствам такие сборные конструкции не уступают сооружениям из монолитного железобетона.

Для склеивания древесины чаще всего применяют феноло- и мочевино-формальдегидные клеи. При сборке деревянных конструкций, не предназначенных для эксплуатации во влажной среде, широко используют казеиновые клеи (см. *Клеи природные*).

Теплоизоляционные материалы и акустические изделия. К весьма эффективным тепло- и звукоизоляционным материалам относятся *пенопласты* с объемной массой 15—100 кг/м³ — *пенополистирол, пенополиформальдегид, пенополиуретаны, пенополивинилхлорид*, к-рые применяют, как правило, в качестве внутреннего теплоизолирующего слоя в трехслойных легких панелях ограждающих конструкций зданий. Пропиткой минеральной (в частности, стеклянной) ваты феноло- или мочевино-формальдегидными смолами, а также синтетич. латексами изготовляют тепло- и звукоизоляционные маты и плиты (жесткие и полужесткие) с объемной массой 25—150 кг/м³ и теплостойкостью не ниже 150 °С.

Покрытые белым фактурным слоем перфорированные минераловатные плиты используют для звукопоглощающей облицовки потолков и верхних (недоступных для механич. повреждений) участков стен.

К акустич. изделиям относятся, кроме того, листы из перфорированных пластмасс (винилпласта, органич. стекла, полиэфирного стеклопластика), к-рые применяют в сочетании со звукопоглощающим слоем минераловатного материала.

Гидроизоляционные, кровельные и антикоррозионные материалы. В качестве гидроизоляционных материалов применяют полипропиленовые, полиэтиленовые, полиизобутиленовые пленки, а также пленки из бутилкаучука и модифицированного синтетич. каучуком (эластифицированного) поливинилхлорида. Пленки и пленкообразующие составы для кровельных покрытий изготовляют из поливинилхлорида, полиолефинов и полиэфирных смол. Жесткий поливинилхлорид, в том числе армированный тканью, стеклопластики, органич. стекло, а также армированные поливинилхлоридные и полиэтиленовые пленки используют для устройства светопропускающей кровли при перекрытии парников, спортивных площадок, отдельных участков торговых улиц.

Для кровельных и гидроизоляционных работ применяют также материалы на основе битумов: рубероид, в том числе армированный стекловолокном (для кровли), гидроизол (пропитанный битумом асбестовый картон) и бризол (рулонный материал из измельченной отработанной резины, битума и добавок асбеста). Весьма перспективно устройство кровли из полимерных мастик или модифицированных полимерами битумов нанесением их на защищаемую поверхность *напылением* (иногда с одновременным распылением армирующего стекловолокна). Такой способ дает экономно трудовых затрат и капиталовложений, поскольку исключается стадия производства рулонных материалов.

Для антикоррозионной защиты строительных конструкций служат замазки на основе феноло-формаль-

дегидных смол, листовой полиизобутилен, наполненные песком строительные растворы на основе эпоксидных или фурановых смол, а также композиции на основе хлорсульфированного полиэтилена (см. *Полиэтилен хлорсульфированный*).

Санитарно-технические трубы и оборудование. Трубы из пластмасс получили значительное распространение в системах водоснабжения и канализации. Важнейшие их достоинства — коррозионная стойкость и небольшая масса. Трубы м. б. надежно соединены друг с другом при помощи специальных фасонных частей (изготавливаемых обычно из того же материала, что и сами трубы), а также *сваркой*. Напорные трубы изготовляют из полиэтилена, винилпласта, полипропилена, безнапорные канализационные трубы — из полиэтилена высокой плотности и винилпласта, дренажные — из полиэтилена высокой плотности. Из листов винилпласта м. б. изготовлены вентиляционные короба, а также трубы и желоба наружных водосточков. Пластмассы, окрашенные в различные цвета, используют также для изготовления ванн, моек, умывальников, сифонов, кранов, смесителей и др. санитарно-технич. оборудования.

Элементы зданий и сооружений. В многоэтажных каркасных зданиях широкое распространение получили легкие, как правило трехслойные, навесные панели, к-рые состоят из двух листов, образующих наружные (несущие) слои, и внутреннего (заполняющего) тепло- и звукоизолирующего слоя. Материалом для наружного слоя, наряду с алюминием, сталью, асбодоментом, закаленным и армированным стеклом, может служить стеклопластик, древесный пластик, винилпласт, а также поливинилхлорид, модифицированный хлорированным полиэтиленом. Внутренний слой панелей изготовляют как из пенопластов (полистирольных, полиуретановых и др.), так и из волнистых листов стеклопластика. Этот слой м. б. выполнен в виде т. наз. сотовых конструкций, изготавливаемых из крафт-бумаги, пропитанной термореактивными смолами (см. *Сотопласты*), или в виде ячеистой конструкции, пустоты к-рой заполнены минеральной ватой или пенопластом.

Полимерные материалы используют для изготовления оконных переплетов. При строительстве зданий в теплых безлесных районах применяют полые переплеты из полиэфирного стеклопластика или жесткого поливинилхлорида. Для более холодных районов более пригодны деревянные переплеты с тонким ударопрочным и атмосферостойким покрытием на основе поливинилхлорида.

Из стеклопластика изготовляют кровельные панели, зонтичные конструкции, объемные санитарно-технич. блоки.

Для создания пневматич. конструкций — промышленных и складских зданий, культурно-бытовых зданий временного типа (выставочные павильоны, спортзалы, туристич. палатки), оранжерей с покрытиями из светопропускающих пленок, временных сооружений на строительных площадках — используют ткани из синтетич. волокон или стеклоткани с воздухопроницаемыми покрытиями из поливинилхлорида или резины (см. *Прорезиненные ткани*), а также полиэтиленовые, полиэфирные и поливинилхлоридные пленки, армированные синтетич. волокном. О применении полимерных материалов для изготовления внутренних перегородок, дверей, светопрозрачных фонарей см. выше в разделе «Отделочные и конструкционно-отделочные материалы».

* * *

С применением полимеров в значительной степени связан прогресс в строительной практике и архитектуре. Внедрение новых полимерных строительных материалов способствует разработке эффективных конст-

рукций, развитию индустриальных методов их производства, созданию красивых, прочных и экономичных зданий. Наиболее перспективны в строительстве трехслойные ограждающие панели, покрытия для полов на тепло- и звукоизолирующей подоснове и др. многослойные изделия и материалы, в которых возможно комбинирование полимеров, выполняющих в конструкции свои особые функции. Сочетание полимерных материалов со стеклом и легкими металлами также позволит создавать новые конструктивные узлы, детали и элементы зданий.

Лит.: Каталог отделочных материалов и изделий, под ред. М. П. Макогинского, раздел 1 — Пластмассы, раздел 2 — Краски и лаки, М., 1961—62; Яковлевский Э., Нитш Ф., Пластмассы во внутренней отделке зданий, пер. с нем., М., 1963; Макогинский М. П., Новые отделочные материалы в строительстве, М., 1967; Пластмассы в строительстве, пер. с чеш., М., 1969; Строительные нормы и правила, ч. 1, раздел В, гл. 15 — Материалы и изделия на основе полимеров (СН и П. 1 — В, 15—69), М., 1970; Губенко А. Б., Строительные конструкции с применением пластмасс, М., 1970; Полужанов А. Ф., Стройматериалы, № 4, 11 (1971); Симпозиум по применению пластмасс и каучуков в строительстве. Сб. материалов и информации постоянной комиссии СЭВ по строительству (Интерстройинформация), М., 1971; Макогинский М. П., Новые отделочные материалы, М., 1972; Kleinknecht W. E., Vikales N. M., в кн.: Encyclopedia of polymer science and technology, v. 2, N. 9. — [a. o.], 1965, p. 614. М. П. Макогинский.

ПОЛИМЕРЫ В СУДОСТРОЕНИИ (polymers in shipbuilding, Polymere im Schiffsbau, polymères dans construction de navires).

Содержание:

Введение	965
Материалы для изготовления корпусов судов и корпусных конструкций	965
Уплотнительные материалы	967
Клеи	968
Материалы для палубных мастичных покрытий	969
Защитные и декоративные покрытия, отделочные материалы	970
Материалы, используемые в судовом машиностроении	972

Введение. Полимерные материалы начали применять в судостроении в 30-х гг. В 1936 в Германии на линкоре «Гирни» были впервые установлены поливинилхлоридные трубопроводы для питьевой, технич., охлаждающей и забортной воды, а несколько лет спустя армированный асбестом прессматериал стали применять для изготовления мебели и переборок каят на тральщиках и миноносцах.

Современная судостроительная промышленность — один из крупнейших потребителей синтетич. полимерных материалов, причем области их применения очень разнообразны, а перспективы использования практически неограниченны. Полимеры применяют для изготовления корпусов судов и корпусных конструкций, в производстве деталей судовых механизмов, приборов и аппаратуры, для окраски судов, отделки помещений и их тепло-, звуко- и виброизоляции и др. Благодаря использованию полимерных материалов значительно улучшаются технич. и эксплуатационные характеристики судов, повышается их надежность и долговечность, сокращается продолжительность и снижается трудоемкость постройки.

Материалы для изготовления корпусов судов и корпусных конструкций. Среди конструкционных полимерных материалов наибольшее значение в судостроении имеют *стеклопластики*. Это объясняется их высокими механич. свойствами, достаточно хорошей термостойкостью, устойчивостью к коррозии и к старению, сравнительной легкостью переработки в изделия самых сложных форм, простотой и удобством эксплуатации и ремонта. В США, напр., в 1958 из этих материалов было построено 80 тыс., в 1963 — 214 тыс., в 1972 — 700 тыс. судов. В 1969 в мировом судостроении было использовано около 100 тыс. т стеклопластиков; к 1980 их потребление в этой отрасли промышленности должно

возрасти примерно в 4 раза. Данные о росте потребления стеклопластиков в судостроительной промышленности США и ФРГ приведены в табл. 1.

Таблица 1. Потребление стеклопластиков в судостроении США и ФРГ

Год	США		ФРГ	
	всего, тыс. т	из них в судостроении, %	всего, тыс. т	из них в судостроении, %
1966	249	20,7	36	4
1967	275	25,4	38	7
1968	353	25,9	53	7
1969	440	24,7	72	6
1970	525	15,4	95	7

Для изготовления корпусов судов и корпусных конструкций используют гл. обр. полиэфирные стеклопластики холодного отверждения. В тех случаях, когда требуются материалы с особо высокими прочностными характеристиками (напр., для корпусов глубоководных аппаратов), применяют эпоксидные стеклопластики. Использование в судостроении стеклопластиков на основе феноло-альдегидных, карбамидных, фурановых и кремнийорганич. смол затруднено из-за необходимости формования изделий при высоких температурах ($\geq 170^\circ\text{C}$) и давлениях [$2,5\text{--}10\text{ Мн/м}^2$ ($25\text{--}100\text{ кс/см}^2$)].

Одно из наиболее важных преимуществ стеклопластиков перед традиционными судостроительными материалами (деревом, сталью, алюминиево-магниевыми сплавами) — высокая уд. прочность (см. *Армированные пластики*), благодаря чему м. б. уменьшена масса судовых конструкций (табл. 2).

Корпуса и корпусные конструкции из стеклопластиков изготавливают гл. обр. тремя методами: 1) контактное формование; 2) напыление; 3) прессование. Основное достоинство метода контактного формования, наиболее распространенного в судостроении, — простота. Помимо форм (матриц), он не требует практически никакой сложной оснастки, оборудования и приспособлений. Поскольку все операции выполняются вручную, производительность этого метода невысока, а условия труда тяжелы. Однако он позволяет изготавливать корпуса сравнительно крупных судов (длиной до 50 м и водоизмещением до 300 т). Имеются также разработки для постройки судов длиной более 60 м и водоизмещением до 1000 т.

Механизированный метод напыления более прогрессивен. Его применяют при изготовлении корпусов мелких судов или их отдельных деталей. Для производства корпусов более крупных судов этот метод непригоден вследствие меньшей прочности стеклопластика, чем в случае ручного контактного формования.

Наиболее прогрессивный метод формования корпусов судов — *прессование*, в котором все операции, кроме укладки стеклоткани в форму и заливки связующего, механизированы. Метод более производительен, чем описанные выше, но его применение ограничивается размерами прессовой оснастки и мощностью оборудования. О методах формования см. также *Стеклопластики*.

Корпуса крупных судов изготавливают преимущественно из монолитного стеклопластика. Трехслойные конструкции, в которых в качестве заполнителя между дву-

Таблица 2. Сравнительные характеристики траулера, построенного из различных материалов

Материал	Грузо-емкость, м ³	Масса порожнего судна, т
Дерево	170	232
Сталь	187	233
Стеклопластик	195	170

мя слоями стеклопластика применяют *пенопласты* и *сотопласты*, при изготовлении таких судов себя не оправдали. Стремление получить максимальный выигрыш в массе обусловило использование трехслойных конструкций в судах на подводных крыльях и на воздушной подушке. Такие конструкции широко применяют для изготовления переборок, секций палуб, надстроек и др. деталей (они легче монолитных из стеклопластика на 20%, а металлических — в 1,5 раза). Из трехслойных конструкций, заполненных *пенополиуретаном*, изготавливают также спасательные шлюпки. Этот материал, помимо облегчения корпуса, обеспечивает необходимую непотопляемость судна. Введение в связующее для стеклопластика *антипиринов* или использование самозатухающих связующих позволяет изготавливать спасательные шлюпки для танкерного флота, к-рые могут преодолевать водные пространства с горящими на поверхности нефтепродуктами (см. также *Огнестойкость*).

Несмотря на сравнительно высокие цены на исходное сырье, стоимость судна с корпусом из стеклопластика практически равна стоимости деревянного. Это обусловлено меньшей трудоемкостью изготовления корпуса из пластмассы, а также возможностью использования малоквалифицированной рабочей силы. Эксплуатационные расходы на содержание корпусов судов из пластмассы составляют не более 25% от расходов на содержание деревянных; они также значительно ниже расходов на содержание металлч. корпусов. Низкие эксплуатационные расходы — одна из причин резкого роста применения стеклопластиков для изготовления корпусов рыбодобывающих и промысловых судов.

Помимо корпусов судов, из армированных пластмасс изготавливают также переборки, надстройки и рулевые рубки, мачты, дейдвудные трубы, люковые закрытия дверей, оборудование помещений и др. детали.

Стеклопластик — немагнитный материал, и поэтому его с успехом применяют для постройки тральщиков и др. военных кораблей. Напр., в США из этого материала в 1947—65 было построено более 3000 военных судов различного назначения.

Большие перспективы имеет использование стеклопластиков для изготовления корпусов глубоководных аппаратов и подводных лодок. Напр., из высокопрочных легированных сталей м. б. изготовлены корпуса обитаемых глубоководных аппаратов, предназначенных для погружения на глубину до 3000 м, из алюминиевых сплавов — до 4500 м, из титановых сплавов — до 6000 м, из стеклопластиков — до 9000 м. Такое преимущество стеклопластиков перед др. конструктивными материалами обусловлено прежде всего их высокой уд. прочностью. Внутренние (прочные) детали этих аппаратов из стеклопластика изготавливают методами прессования или намотки на специальных станках. Секции цилиндрич. корпусов крупных аппаратов получают намоткой на специальные разборные оправки. Наружные (легкие) корпуса изготавливают из полиэфирных стеклопластиков методом контактного формования.

Весьма перспективные материалы для производства глубоководных аппаратов — пластики, армированные углеродными или борными волокнами. Широкое применение этих волокон ограничивается их высокой стоимостью. Однако, по данным исследователей США, эпоксидный слоистый пластик, армированный углеродными волокнами (см. *Углеродпласты*), более перспективен для изготовления корпусов глубоководных аппаратов, чем стеклопластик, вследствие более высокого модуля упругости и усталостной выносливости и меньшей плотности.

Уплотнительные материалы. Эти материалы применяют в судостроении для тепло-, звуко- и виброизоля-

ции, для герметизации разъемов и соединений деталей и механизмов и многих др. целей. Независимо от назначения все уплотнительные материалы должны обладать влаго- и огнестойкостью, устойчивостью к действию биологич. факторов и к перепадам темп-р, отвечать требованиям пожарной безопасности, не выделять при эксплуатации токсичных веществ и иметь хорошие технологич. свойства.

Теплоизоляционные материалы на основе синтетич. полимеров (табл. 3) превосходят по большинству показателей пробковую изоляцию: они имеют меньшие теплопроводность, влагопоглощение и объемную массу, обладают большей огнестойкостью. Помимо своей основной функции, эти материалы обеспечивают звукоизоляцию. Иногда для звукоизоляции применяют также *губчатые резины* на основе различных каучуков.

Для виброизоляции, особенно необходимой в судах на подводных крыльях и на воздушной подушке, отдельные судовые конструкции покрывают виброгасящими пластмассами на основе полибутилметакрилата или поливинилхлорида. Главные и вспомогательные двигатели, приборы и судовую аппаратуру устанавливают на виброизолирующих резиновых амортизаторах.

Герметики на основе синтетич. полимеров, способные отверждаться при обычных темп-рах с образованием прочных и эластичных соединений, устойчивых к действию агрессивных сред, применяют для уплотнения разъемов и стыков различных судостроительных деталей. Наиболее широко для этих целей используют составы на основе жидких полисульфидных каучуков (тиоколов), а также обладающие повышенной водостойкостью составы на основе композиций тиокола с фенольными смолами (см. также *Герметизирующие составы*).

В 50-х гг. в судостроительной промышленности многих стран получили распространение одноупаковочные составы на основе полиэфирных смол, отверждающиеся в малых зазорах без доступа воздуха и предназначенные для уплотнения деталей механизмов, приборов и аппаратов, а также для стопорения деталей, имеющих резьбовые соединения. В последнем случае составы используют вместо установки стопоров, шайб, контргайек, шплинтов; их применяют также для склеивания деталей из различных металлов, пластмасс, дерева, стекла, резины.

Для получения разнообразных прокладочных материалов в применяют гл. обр. резины на основе различных синтетич. каучуков. Так, уплотнительные прокладки для дверей, иллюминаторов, крышек люков, конусов гребных валов в местах насадки гребных винтов и др. аналогичных деталей изготавливают из кислото- и щелочестойких резин (напр., на основе *галопреновых каучуков*). Для уплотнительных деталей (манжет, колец, воротников, прокладок) масляных и топливных систем применяют масло- и бензостойкие резины на основе *бутадиен-нитрильных каучуков* и *полисульфидных каучуков*, для деталей механизмов, приборов и устройств, эксплуатируемых при низких темп-рах (напр., на открытых палубах или в рефрижераторных камерах) — морозостойкие резины из *бутадиеновых каучуков* и *бутадиен-стирольных каучуков*. Теплоустойкие резины из *кремнийорганических каучуков* и *фторсодержащих каучуков*, а также из *бутилкаучука* используют для изготовления деталей, работающих при повышенных температурах (прокладки теплых ящиков, трубки для подачи горячей воды и газов, уплотнения осветительной и сигнальной аппаратуры, эжекторы, теплообменные аппараты, эластичные муфты и др.).

Клеи. Для склеивания деталей из пластмасс, приклеивания различных материалов к металлам и склеивания металлов друг с другом широко используют

Таблица 3. Основные характеристики теплоизоляционных материалов, применяемых в судостроении

Материал	Объемная масса, кг/м ³	Кэфф. теплопроводности, $\frac{вт}{(см \cdot К)}$ [$\frac{ккал}{(см \cdot ч \cdot ^\circ C)}$]	Возгораемость К*	Температура эксплуатации, °С	Влагопоглощение за 24 ч, % (по массе)	Изолируемые детали
Маты из штапельного карбонового волокна	60	0,052 [0,045]	2,1	60	9,0	Корпуса и др. поверхности малых судов, холодные трубопроводы, вентиляционные каналы (за исключением охлаждаемых камер и трюмов)
Плиточный пенополивинилхлорид	85—195	0,058 [0,050]	1,63— 1,75	60	2,5**	Борта, наружные переборки, палубы и их риббанды (только во вспомогательных помещениях)
Напыляемый пенополиуретан на основе полиизоцианата и фосфорсодержащего олигоэфира	30—50	0,041 [0,035]	0,83	80	3,6	Борта наружных переборок и палуб в жилых и вентилируемых служебных помещениях (кроме пищеблоков и провизионных кладовых на всех судах, за исключением пассажирских)
Плиточный суспензионный пенополистирол	25—40	0,052 [0,045]	2,1	60	4,0	Борта, переборки, палубы в вентилируемых помещениях, трубопроводы и вентиляционные каналы (кроме пищеблоков на всех судах, за исключением пассажирских)
Плиты из сплава фенол-формальдегидной и фурфурол-ацетоновой смол	70—100	0,058 [0,050]	0,58	40	2,8	Борта, переборки, палубы и риббанды (во всех помещениях)
Пробка спрессованная в плитах	240	0,058 [0,050]	4,0	100	12,0	Жилые, служебные и др. помещения

* $K = q_w/q_n$, где q_w и q_n — соответственно количество тепла, выделенное образцом и подведенное к образцу для его сжигания. ** При 120 °С.

эпоксидные клеи, а также эпоксидно-полиамидные клеи, к-рые обладают большой *жизнеспособностью* и отверждаются с помощью нетоксичного низкомолекулярного полиамида; при этом получают эластичные клеевые соединения. Для клеесварных соединений применяют полибутилметакрилатный клей холодного отверждения (см. *Полиакриловые клеи*), позволяющий производить точечную сварку сразу после нанесения и образующий вибро- и ударопрочный, а также химстойкий эластичный шов.

Для приклеивания теплоизоляционных материалов используют *латексные клеи*, а также *полиамидные клеи* (напр., дифениллокпролактамовые), не вызывающие коррозии металлов. Последние наиболее удобны в применении, т. к. не содержат растворителей и отверждаются в короткие сроки. Нетоксичные и не вызывающие коррозии металлов поливинилацетатные клеи используют вместо декстринового и казеинового для приклеивания отделочных материалов. Для этой же цели пригодны клеи на основе композиции хлорированного полихлоропрена (хлорнаирит) и феноло-формальдегидной смолы. В судостроении широко применяют также клеи на основе мочевино-формальдегидной смолы и модифицированного фенольной смолой поливинилбутираля. В нек-рых случаях клеи выполняют одновременно функции герметиков. См. также *Клеи синтетические, Склеивание*.

Материалы для палубных мастичных покрытий. Покрытия из мастичных материалов должны устранять скользкость открытых металлич. палуб в любую погоду, предохранять палубы от коррозии, обладать хорошей адгезией к защищаемой поверхности, атмосферостойкостью (в том числе в тропич. условиях), стойкостью к действию морской воды, а также нефтестойкостью. Эти свойства мастик должны сохраняться в интервале темп-р от — 40 до 80 °С. Мастичные материалы наносят обычно в местах интенсивного хождения; иногда их используют для выравнивания палуб перед наклейкой линолеума. Нанесение мастичных материалов на железобетонные палубы предотвращает образование трещин в железобетоне. В отдельных случаях

мастики выполняют роль теплоизоляционных или огнезащитных материалов.

Для покрытий, устраняющих скользкость палуб, применяют мастики на основе эпоксидной смолы, пластифицированной низкомолекулярным бутадием-нитрильным каучуком, на основе алкидной (глифталевой) *грунтовок*, пластифицированной хлорированным поливинилхлоридом (см. *Перхлорвиниловые смолы*), а также полимерцементные составы (напр., на основе бутадиевстирольного латекса; см. *Полимерцемент*). Последние м. б. использованы и для выравнивания палуб. Необходимые свойства мастик достигаются введением в них наполнителей, абразивов и др. ингредиентов.

Защитные и декоративные покрытия, отделочные материалы. Особое место в судостроении занимает проблема защиты конструкций (гл. обр. металлических) от воздействия морской воды, влажного воздуха, насыщенных частицами морской воды, солнечной радиации. Защитные материалы должны выдерживать резкие колебания темп-ры, связанные с плаванием судов в различных широтах и в разное время года, противостоять действию живых организмов, обитающих в морской воде и в атмосфере, а также агрессивных продуктов, перевозимых на судне.

Для указанных целей в судостроении широко применяют лакокрасочные материалы на основе синтетич. продуктов. Используемые в судостроении *грунтовок* служат не только для получения нижних слоев *лакокрасочных покрытий*, но и как самостоятельный материал для защиты изделий от внешних воздействий в период межоперационного хранения (напр., стальные изделия защищают грунтовыми на основе алкидно-стирольного лака или эпоксидных смол). Нижними слоями покрытий по стали и алюминиево-магниевого сплавам служат фосфатирующие грунтовок на основе поливинилбутираля. На внутренние поверхности цистерн для питьевой воды, резервуаров для винных продуктов, изготовляемых из стали и алюминиевых сплавов, наносят нетоксичные хим- и водостойкие грунтовок на основе сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом. Из алкидных лаков гото-

вят грунтровки для стальных и деревянных поверхностей, эксплуатируемых в сухих помещениях.

Для окраски наружной обшивки корпусов судов, подводных металлических поверхностей, деревянных изделий, цистерн для хранения воды используют краски на основе лака этиноль (см. *Дивинилацетиленовые лаки и эмали*). Эти же краски, а также краски на основе эпоксидных смол применяют при получении антикоррозионных и нефтестойких покрытий цистерн для хранения нефтепродуктов и для окраски аккумуляторных помещений, подводной части корпуса, грузовых трюмов и другого.

Особенно жесткие требования предъявляются к покрытиям, защищающим район переменной ватерлинии судна. В наибольшей степени этим требованиям отвечают покрытия на основе поливинилхлорида, сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом, алкидных, феноло-формальдегидных и перхлорвиниловых смол.

Для защиты подводной части судов применяют краски, к-рые образуют водо- и коррозионностойкие покрытия, устойчивые, кроме того, к обрастанию животными и растительными морскими организмами (см. *Необрастающие лакокрасочные покрытия*). Антикоррозионные покрытия корпусов судов из алюминиевых сплавов получают с применением эпоксидных красок; стальные корпуса защищают дивинилацетиленовыми красками или красками на основе сополимера винилхлорида с винилацетатом.

Наибольшее распространение для окрашивания наружных судовых поверхностей (надводного борта, надстроек, рубок и др. открытых конструкций) получили эмали на основе пентафталевого лака, краски на основе поливинилхлорида, смесей перхлорвиниловой и алкидной смол, а также сополимеров винилхлорида с винилацетатом.

Внутренние поверхности судовых помещений окрашивают материалами, к-рые обеспечивают пожарную безопасность и отвечают требованиям эстетики и гигиены. Этому комплексу требований в наибольшей степени отвечают *эмульсионные краски* на основе бутадиен-стирольного латекса и пластифицированной поливинилацетатной дисперсии, а также пентафталевые эмали.

Трюмы машинно-котельных отделений, внутренние поверхности балластных и топливных цистерн, грузовые танки нефтеналивных судов окрашивают красками на основе сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом, эпоксидной смолы, сополимера частично омыленного винилацетата с винилхлоридом, к-рые образуют нефтестойкие покрытия. Для окраски внутренних поверхностей цистерн, в к-рых хранят горячее масло (до 200 °C), используют краски на основе феноло-формальдегидного (бакелитового) лака. Поверхности, к-рые подвергаются воздействию агрессивных р-ров, защищают гл. обр. красками для химстойких покрытий на основе эпоксидных смол и сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом. Последние, обладающие наименьшей токсичностью, используют для защиты цистерн, в к-рых хранят пресную воду и перевозят химически активные пищевые продукты, напр. поваренную соль. См. также *Лаки и эмали, Краски*.

Для внутренней отделки судов все более широко применяют разнообразные пленочные и др. отделочные материалы на синтетич. основе, вытесняющие такие дефицитные природные продукты, как древесина, кожа, хлопчатобумажные, шелковые и шерстяные ткани, растительные масла. При этом улучшается качество отделки и сокращается трудоемкость работ.

Для покрытия металлич. палуб внутри судовых помещений используют рулонные материалы (линолеум) на основе алкидных (глифталевых) смол, а также по-

ливинилхлоридные на тканевой основе и трудновоспламеняющиеся бесосновные (см. *Покрытия для полов*). При облицовке щитов из фанеры или негорючего материала на основе минеральных волокон (нептунит, маринит, абосилит и др.), используемых для отделки кают, изготовления переборок и зашивки подволоков кают, широко применяют *декоративный бумажно-слоистый пластик*. Из этого же материала получают трехслойные щиты с легким наполнителем, применяемые для изготовления судовой мебели и каютных переборок. Детали судовых помещений, облицованные бумажно-слоистым пластиком, не требуют последующей трудоемкой окраски.

Переборки жилых судовых помещений отделяют мягким рулонным отделочным материалом п а в и н о л, представляющим собой поливинилхлоридную пленку на тканевой основе. Для сокращения трудоемкости отделочных работ выпускают павинол с заранее нанесенным клеевым слоем. Мягкую судовую мебель отделяют *кожей искусственной* и эластичным пенополиуретаном. Жесткие пенополиуретан и *пенополистирол*, а также *пенополивинилхлорид* используют в качестве легкого наполнителя в трехслойных щитах, применяемых при изготовлении щитовой судовой мебели и конструкций переборок. Из пластмасс на основе полиметилметакрилата, перхлорвиниловой смолы и поливинилхлорида изготавливают детали судовой мебели. Такая мебель проста в изготовлении, дешевле деревянной и щитовой и, кроме того, трудновоспламеняема. Из поливинилхлорида получают профили, к-рые используют для декоративной заделки стыков щитовых материалов, изготовления поручней и ступеней трапов, облицовки кромок щитовой мебели, плинтусов и др. отделочных деталей. Способность этого полимера хорошо окрашиваться позволяет создавать изделия, гармонирующие по цветовым оттенкам с интерьером.

Материалы, используемые в судовом машиностроении. Полимерные материалы нашли применение и при изготовлении ответственных судостроительных деталей, эксплуатируемых в условиях воздействия агрессивных сред, больших колебаний темп-р, тропич. влажности и др. Напр., взамен дорогостоящего тропич. дерева бакаута, служившего единственным материалом для изготовления вкладышей дейдвудных подшипников, с успехом применяют резину, текстолит, капролон и др. полимерные материалы. Наиболее полно требованиям судостроения отвечает капролон, из к-рого изготавливают разнообразные машиностроительные детали — дейдвудные втулки, вкладыши подшипников рулевых устройств и насосов, детали опорных подшипников валопроводов и сальниковых уплотнений, шестерни, обтекатели и др.

С применением *стеклотекстолитов* на основе эпоксидных и феноло-формальдегидных смол, обладающих высокой прочностью и коррозионной стойкостью, изготавливают гребные винты диаметром до 3 м (как цельные, так и со съёмными лопастями из этого прессматериала), к-рые легче и дешевле латунных, а также менее трудоемки в изготовлении. Из стекловолоконитов на основе феноло-формальдегидных смол, модифицированных др. полимерами, методами прямого или литьевого прессования изготавливают маховики арматуры, (включая паровую), блоки и коуши для пеньковых канатов, ненагруженные шестерни ручных приводов, переборочные стаканы, детали иллюминаторов, изолирующие звенья такелажа и многие другие судостроительные детали.

Лит.: Архангельский Б. А., Пластические массы, Л., 1961; Михайлов М. В., Ткаченко В. С., Судостроение за рубежом, № 10, 62 (1967); Современные глубоководные аппараты, под общ. ред. А. К. Сборовского и А. В. Кирсанова, [М.], 1967 (ЦНИИГЭС); Прохоров А. Ф., Шпитальникова Л. И., Современное судостроение. Трехслойные конструкции в судостроении и других отраслях техники, [Л.], 1970; Пашкеев В. Л., Пласт. массы,

№ 6, 21 (1972); Scharping H. D., Kunststoffe, № 10, 747 (1970); Winans R., в кн.: Encyclopedia of polymer science and technology, v. 8, N. Y.— [a. o.], 1968, p. 405.

В. Л. Пашкев.

ПОЛИМЕРЫ В ЭЛЕКТРОТЕХНИКЕ (polymers in electrotechnics, Polymere in Elektrotechnik, polymères dans électrotechnique).

Содержание:

Введение.	973
Низковольтные и тяговые машины.	974
Высоковольтные машины.	976
Трансформаторы и коммутационная аппаратура	977
Силовые конденсаторы.	978
Электрические провода и кабели.	978

Введение. Полимеры являются основой или обязательными компонентами практически всех элементов изоляции электр. машин, аппаратов и кабельных изделий. Их широко применяют также для защиты изоляции от механич. воздействий и агрессивных сред, для изготовления конструкционных и полупроводящих материалов, клеящих составов и др. Использование полимеров обуславливает возможность создания электрооборудования с высокими технико-экономическими характеристиками и повышенной эксплуатационной надежностью и создает предпосылки для комплексной механизации технологических процессов его производства.

Требования, предъявляемые к полимерным материалам электротехнич. назначения, разнообразны. Так, материалы, применяемые в производстве электр. машин и аппаратов, должны иметь достаточно высокие электр. прочность и уд. сопротивление во всем интервале рабочих темп-р, а материалы для высоковольтного оборудования, кроме того, — малые диэлектр. потери и стойкость к коронному разряду (см. также *Диэлектрические свойства*). Эти свойства должны сочетаться с удовлетворительными механич. характеристиками (прочностью, износостойкостью и др.), т. к. при изготовлении и эксплуатации электр. машин и аппаратов полимерные материалы могут подвергаться разрушающим воздействиям. Важное значение для электротехники имеют теплофизич. свойства полимерных материалов: они должны иметь высокие теплостойкость и теплопроводность, а также нагревостойкость, т. е. длительно, в течение нескольких лет, выдерживать воздействие повышенных темп-р без существенного изменения электр. и др. практически важных характеристик. Электр. характеристики полимерных материалов не должны существенно ухудшаться в условиях высокой влажности, а в нек-рых случаях и в агрессивных средах.

Электротехнич. пром-сть — один из крупнейших потребителей полимеров. Напр., их потребление в электротехнич. и электронной пром-сти США в 1970 составило 1147 тыс. т (~13% общего объема производства полимеров в этой стране), а к 1975 должно увеличиться до 2100 тыс. т. Среди полимеров, к-рые используют в электротехнике, наиболее значительная доля в общем объеме их потребления принадлежит материалам, применяемым для изоляции проводов и кабелей — полиолефинам (37%) и поливинилхлориду (33%), а также фенольным смолам (10%); см. *Олефиновые полимеры, Винилхлорида полимеры, Феноло-альдегидные смолы*. Однако научно-технич. прогресс в этой отрасли пром-сти определяют полимеры, объем потребления к-рых относительно невелик, — *эпоксидные смолы, кремнийорганические полимеры, ароматич. полиамиды, полиимиды, полиэфирные смолы* и др. Благодаря применению этих полимеров существенно повышается нагревостойкость изоляции и уменьшается ее толщина, что отвечает главной тенденции развития электромашиностроения — увеличению уд. мощности при одновременном повышении надежности электрооборудования.

Низковольтные и тяговые машины. Применение синтетич. полимеров в производстве асинхронных двигателей мощностью 0,6—100 квт позволило значительно уменьшить массу и габариты изделий, напр. массу двигателей мощностью 1 квт — почти в 2 раза. Благодаря применению начиная с 50-х гг. пазовой изоляции на основе *полиэтилентерефталатной пленки* (вместо электрокартона и хлопчатобумажной лавоктани) толщина изоляции уменьшилась почти в два раза, а ее нагревостойкость повысилась от 105 °С (класс А) до 120 °С (класс Е). Разработанные в 60-е гг. пленочные и волокнистые материалы, лаки и пропиточные составы на основе таких полимеров, как, напр., ароматич. полиамиды, полиэфирные и эпоксидные смолы, в к-рых повышенная нагрево- и влагостойкость сочетается с хорошими электр. и механич. характеристиками, позволили создать системы изоляции с нагревостойкостью 130 °С (класс В) и 155 °С (класс F). Существенное достоинство этих полимерных материалов — возможность использования в механизированных процессах изготовления электродвигателей.

Для пазовой изоляции статоров электродвигателей, помимо *полиэтилентерефталатной пленки* толщиной 0,20—0,25 мм, применяют комбинированный материал на основе более тонкой *полиэтилентерефталатной пленки* с подложкой из бумаги на основе *полиэфирного волокна* (см. *Бумага из синтетических волокон*). Выпускаемая в Японии пленка «Q-филм», не уступающая *полиэтилентерефталатной по механич. свойствам*, рассчитана на длительную работу при 150 °С. Применение этой пленки для пазовой изоляции весьма перспективно, поскольку нагревостойкие полиимидные пленки дороги и изготавливаются в узком интервале толщин. Поэтому в асинхронных электродвигателях их используют лишь в сочетании с бумагой из ароматич. полиамида или стеклянной тканью для систем изоляции, рассчитанных на рабочие темп-ры 180 °С (класс Н) и выше (класс С).

В качестве материала для пазовой изоляции с нагревостойкостью, соответствующей классам F и H, широко применяют бумагу на основе *волокон из ароматич. полиамидов* (н о м е к с, США), в к-рой удачно сочетаются высокие механич., электр. и технологич. характеристики. Однако в тех случаях, когда пазовая изоляция класса F должна вследствие особенностей технологич. процесса обладать высоким сопротивлением надрыву, предпочитают применять комбинированный материал на основе *бумаги немек. и полиэтилентерефталатной пленки*. Пленочные и волокнистые материалы из нагревостойких полимеров постепенно вытесняют традиционные материалы на основе *щипаной слюды* или *слюдяной бумаги*.

Применение в 50-е гг. *стеклослюдяных изоляционных материалов* на *кремнийорганич. связующих* (см. *Кремнийорганические лаки и эмали*) в электродвигателях, предназначенных для тяжелых условий эксплуатации (напр., врубовых, морских, крановых), позволило почти на 20% повысить мощность машины при тех же габаритах и одновременно значительно увеличить сроки их службы. При замене *кремнийорганич. изоляции* на *полиимидные пленки* или *бумагу из ароматич. полиамидов* толщина изоляции уменьшается примерно на 30% и снижается трудоемкость обмоточно-изолирующих работ.

Для изоляции обмоток сердечников малогабаритных электродвигателей применяют высокопроизводительный способ *напыления* порошкообразных композиций на основе *эпоксидных смол*. Преимущество изоляции, полученной таким способом, перед изоляцией обычного типа — большая однородность и более высокая теплопроводность. Кроме того, при использовании способа *напыления* могут быть уменьшены размеры электродвигателей и сокращен расход изоляционных материалов.

Полимерные материалы, аналогичные применяемым для пазовой изоляции, используют также для междуфазной изоляции обмоток, а в нек-рых случаях и для изготовления пазовых крышек, к-рые закрепляют обмотки в пазах статора. Для этой же цели применяют пазовые клинья, изготовляемые из профильных *стеклопластиков* на основе полиэфирных (класс В) или эпоксидно-фенольных (класс F) смол, а также из слоистых пластинок — *гетинакса* и *стеклотекстолита*. Изоляцию выводных концов и мест соединений катушек обмотки в асинхронных электродвигателях осуществляют, как правило, с помощью гибких трубок из стеклотрубки, покрытого, напр., эпоксидно-полиэфирным лаком (см. *Эпоксидные лаки и эмали*), а также трубок из резины на основе *кремнийорганического каучука*, к-рые м. б. армированы стеклошнуром.

Выбор лака для пропитки обмоток определяется требованиями к нагревостойкости изоляции. Так, для изоляции класса В используют меламино- и фенолоалкидные лаки (см. *Алкидные лаки и эмали*), класса F — эпоксидно-полиэфирные и полиэфирно-циануратные, класса Н — кремнийорганические лаки. Наряду с лаками, содержащими органич. растворители, для пропитки обмоток все более широко применяют быстротвердеющие составы без растворителей, обеспечивающие возможность механизации пропитки и сушки обмоток и включения этих операций в общий непрерывный технологич. поток. При использовании составов без растворителей на основе полиэфирных или эпоксидных смол весь процесс пропитки статорных обмоток электродвигателей средних габаритов, включая отверждение состава, занимает 15—20 мин вместо 20—24 ч, необходимых при пропитке лаками.

В машинах постоянного тока мощностью выше 10 квт и в тяговых машинах для тепловозов и электровозов, якорные обмотки к-рых выполняются в виде жестких катушек, для систем изоляции классов В и F используют пропитанные эпоксидно-полиэфирным лаком ленты из слюдяной бумаги с подложками из стеклоткани и полиэтилентерефталатной пленки. В тяговых машинах нек-рых типов применяют ленты из слюдяной бумаги со связующим на основе кремнийорганич. каучука. В этом случае обмотки не пропитывают, а промазывают кремнийорганич. *герметизирующими составами*. Такая изоляция сохраняет эластичность и стабильные электрич. характеристики в условиях длительной эксплуатации при высоких темп-рах.

Высокие значения уд. мощности достигаются при изоляции якорных обмоток несколькими слоями ленты из *полиимидной пленки* с наружным слоем из бумаги на основе ароматич. полиамида и последующей пропитке обмоток кремнийорганич. лаком. Толщина такой изоляции на 20—50% меньше, чем традиционной стеклослюдяной, а срок ее службы значительно больше. Полиимидную пленку вследствие ее высокой стоимости применяют только при изготовлении электрич. машин с тяжелыми условиями эксплуатации.

Наиболее широко используемый способ изоляции обмоток возбуждения машин постоянного тока, для к-рых применяется провод со стекловолокнистой изоляцией или «голую» медь, — пропитка эпоксидным компаундом (см. *Компаунды полимерные*) с применением вакуума и давления. Такой способ обеспечивает высокую механич. прочность, влаго- и нагревостойкость изоляции, а также существенное снижение перегревов обмоток благодаря высокой теплопроводности изоляции. В результате внедрения этого способа в производство катушек возбуждения тяговых двигателей расход меди уменьшился на 25%, трудоемкость процесса — почти в два раза.

Большой экономич. эффект и повышение надежности при бандажировке якорей и роторов достигнуты в ре-

зультате замены стальной проволоки на пропитанные лаком (для изоляции класса В — эпоксидным, класса F — эпоксидно-полиэфирным) нетканые бандажные ленты из однонаправленных стеклонитей. Такие ленты имеют высокую механич. прочность и упругость, а их хорошие электроизоляционные свойства позволяют исключить применение подбандажной изоляции.

В производстве коллекторов машин постоянного тока получила распространение изоляция из прессматериалов на основе новолачных и резольных фенолформальдегидных смол, а также из смеси асбо-каучуковой композиции с пресспорошком на основе *меламино-формальдегидной смолы*. При использовании этих материалов значительно снижается трудоемкость изготовления коллекторов и уменьшается вероятность радиального смещения коллекторных пластин при эксплуатации.

Высоковольтные машины. Одно из существенных требований, предъявляемых к изоляции обмоток высоковольтных электродвигателей и генераторов, — стойкость к коронному разряду. Изоляционные материалы только на полимерной основе, обеспечивающие надежность и достаточно высокие технико-экономич. показатели машин, еще не созданы. В наибольшей степени требованию высокой коронностойкости отвечают материалы из щипаной слюды или слюдяной бумаги и терморезистивных связующих и пропиточных составов на основе эпоксидных смол. По сравнению с широко применявшейся ранее изоляцией из микаленты на битумно-масляном лаке (см. *Битумные лаки и эмали*), пропитанной битумным компаундом (класс нагревостойкости А), такая изоляция более нагревостойка (классы В и F), монокристаллическая, не склонна к размягчению и, следовательно, к «миграции» из пазов, имеет более высокую электрич. прочность (как кратковременную, так и при длительном воздействии электрич. напряжения) и лучшие механич. свойства. Благодаря этому толщина изоляции м. б. уменьшена на 15—35%, а мощность машин при тех же габаритах увеличена на 20%.

При изоляции токоведущих стержней обмоток лентами из слюдяной бумаги или щипаной слюды применяют два способа:

1. Наложение лент, содержащих не более 5% связующего («сухие» ленты), и их последующая пропитка жидким компаундом (этот способ иногда используют и для изоляции якорных обмоток низковольтных машин постоянного тока);

2. Наложение лент, содержащих 30—35% связующего, без последующей их пропитки.

Известно много разновидностей изоляции первого типа. Напр., фирма «Вестингауз» (США) в качестве пропиточного состава использует жидкую эпоксидную смолу DER-330, отверждаемую гексагидрофталевым ангидридом. Для уменьшения вязкости и улучшения пропитывающей способности компаунд разбавляют стиролом (~30% в расчете на смолу). Пропитку осуществляют при 20—25 °C и давлении 0,3 Мн/м² (3 кгс/см²). В СССР для пропитки изоляции на основе «сухих» лент применяют эпоксидные компаунды, не содержащие токсичного стирола (изоляция м о н о л и т). Основной компонент компаундов — низковязкая эпоксидная смола с высокой *жизнеспособностью* (напр., типа ЭД-22). Отвердителем служит обычно изометилгидрофталевый ангидрид (для получения изоляции с повышенной эластичностью часть этого отвердителя заменяют, напр., на полиангидрид азелаиновой к-ты), ускорителем — триэтаноламин. Обмотки пропитывают компаундом при 40—60 °C с применением вакуума и давления и отверждают компаунд в изоляции при 150 °C.

К изоляции второго типа относятся, напр., системы ВЭС и слюдотерм (СССР). При изготовлении и з о л я ц и и ВЭС применяют компаунд на основе эпоксидной смолы ЭД-16 и *олигоэфиракрилата*, содержащий в ка-

честве отвердителя *цис*-3,6-эндометилен-1,2,3,6-тетрагидрофталевый ангидрид (эндик-ангидрид). Связующее не содержит растворителя и поэтому после наложения лент на стержни изоляцию не вакуумируют, а опрессовывают в нагретых прессформах. В изоляции с л ю д о т е р м в качестве связующего используют компаунды на основе эпоксидной смолы ЭД-16, к-рую отверждают новолачной феноло-формальдегидной смолы. В зарубежной практике применяют связующее на основе высокомолекулярных эпоксидных смол, отверждаемых карбоксилсодержащими полиэфирами. В этом случае получают материал с более высокой эластичностью при повышенных температурах. Однако в такие компаунды для понижения их вязкости необходимо вводить растворители, а затем изоляцию вакуумировать.

За рубежом ведутся опытные работы по применению в высоковольтных генераторах бумаги из волокна на основе ароматич. полиамидов, наполненной измельченной слюдой (н о м е к с М, США).

За рубежом выпускаются электродвигатели, рассчитанные на напряжения 6 кВ, и небольшие генераторы с обмотками, изолированными самосклеивающимися лентами из радиационного вулканизата кремнийорганич. каучука. Такая изоляция обладает высокой нагрево- и коррозийной стойкостью, но имеет сравнительно невысокую механич. прочность, повышенную толщину и склонна к «миграции» из пазов вследствие высокого температурного коэфф. линейного расширения. Поэтому ее используют только в таких машинах, к-рые эксплуатируются в условиях воздействия воды и агрессивных химич. сред.

Трансформаторы и коммутационная аппаратура. В производстве высоковольтных силовых трансформаторов и коммутационной аппаратуры полимеры выполняют гл. обр. функции связующих для намоточных изделий (электроизоляционных цилиндров, несущих обмотки, и трубок). Детали, предназначенные для крепления токоведущих частей, изготавливают из слоистых пластиков. В масляных трансформаторах и др. аппаратах применяют гл. обр. гетинакс, текстолит и древесные пластики на основе феноло- и крезоло-формальдегидных смол. В сухих высоковольтных трансформаторах с изоляцией класса В и в воздушных выключателях используют цилиндры из эпоксидных *стеклопластиков*. При изготовлении сухих трансформаторов, рассчитанных на рабочие темп-ры 180—200 °С (классы Н и С), в качестве связующих для слоистых пластиков используют кремнийорганич. полимеры. Нек-рые зарубежные фирмы для междукатушечной и междуслойной изоляции сухих трансформаторов класса Н применяют бумагу из волокна на основе ароматич. полиамидов. Обмотки масляных и сухих трансформаторов с изоляцией класса В пропитывают меламино-алкидными, обмотки сухих трансформаторов с изоляцией класса Н — кремнийорганич. лаками.

Благодаря замене традиционной фарфоровой изоляции на литую изоляцию из эпоксидных смол масса опорных трансформаторов тока, эксплуатируемых при напряжении 10 кВ, уменьшилась более чем в 3 раза, а расход черных и цветных металлов — соответственно более чем в 5 и 2 раза. Для этой цели используют также наполненные пылевидным кварцем эпоксидные компаунды на основе диановой смолы ЭД-8, отверждаемые фталевым ангидридом. Такая изоляция непригодна для эксплуатации в условиях наружной установки из-за недостаточной трекинговой стойкости. Большая стойкость в этих условиях характеризуются компаунды на основе циклоалифатич. эпоксидных смол.

Широкое применение для изоляции катушек конструктивных и изоляционных деталей низковольтной аппаратуры (плат, каркасов, колодок и др.) находят прессматериалы на основе феноло-крезоло-формальде-

гидных смол. В нек-рых случаях конструкционные детали изготовляют из полиамидов, *полифениленоксида*, *поликарбоната*. Для деталей, к-рые должны обладать повышенной *дугостойкостью* (напр., камеры контакторов), используют прессматериалы на основе меламино-формальдегидной смолы, а также асбо-каучуковые композиции. В тех случаях, когда дугостойкость должна сочетаться с высокой нагревостойкостью, применяют кремнийорганич. прессматериалы.

Силовые конденсаторы. В качестве диэлектриков силовых конденсаторов, применяемых для повышения уд. мощности электроустановок и пропускной способности линий электропередач, эффективны тонкие полимерные пленки (8—20 мкм), обладающие высокими диэлектрич. характеристиками (тангенс угла диэлектрич. потерь не более $5 \cdot 10^{-4}$ в интервале темп-р от —50 до 100 °С, электрич. прочность 100—150 МВ/м, или кВ/мм). К механич. прочности, а также к влагостойкости пленок не предъявляют высоких требований, поскольку конденсаторы герметизированы.

Характеристики конденсатора существенно улучшаются при использовании комбинированного диэлектрика, состоящего из полипропиленовой пленки (см. *Полиолефиновые пленки*) и пропитанной жидким дифенилхлоридом конденсаторной бумаги, к-рая выполняет гл. обр. функции фитиля, обеспечивающего хорошую пропитку конденсаторов. Применение такого диэлектрика позволяет примерно в 1,5 раза повысить уд. мощность конденсаторов при одновременном снижении их перегревов. Благодаря этому оказалось возможным изготовление мощных конденсаторов, эксплуатируемых при частоте 500—20 000 гц без водяного охлаждения.

Интересен также опыт применения *полистирольных пленок* с пропиткой нефтяным маслом при изготовлении конденсаторов для бесконтактных шахтных электровозов, а также комбинированного диэлектрика с полиэтилентерефталатной пленкой в импульсных силовых конденсаторах и конденсаторах постоянного тока. Еще более перспективно применение чисто пленочного диэлектрика, однако для этого необходима разработка специальных пропиточных составов, хорошо смачивающих полиэтилентерефталатную пленку.

Электрические провода и кабели. Специфич. требования к изоляции обмоточных проводов — стойкость к истиранию, тепловым ударам, перегрузкам по току, к действию пропиточных лаков, эластичность и пригодность для механизированной намотки. В наибольшей степени перечисленным требованиям отвечают эмалированные провода (см. также *Электроизоляционные лакокрасочные покрытия*).

Первое место по объему выпуска во всех странах занимают эмалированные обмоточные провода классов нагревостойкости В и F с изоляцией на основе полиэтилентерефталатных лаков и их модификаций, что обусловлено повышением температур эксплуатации электрооборудования. Эта изоляция обладает достаточной механической прочностью, позволяющей использовать провода при механизированной намотке. Модификация полиэтилентерефталата полиамидами, полиимидами, циануратами способствует повышению нагревостойкости изоляции, ее стойкости к тепловым ударам и механич. прочности.

Провода класса А изолируют поливинилацетальными лаками (см. *Поливинилацетальные лаки и эмали*), пленки к-рых обладают высокой электрич. и механич. прочностью, стойкостью к тепловым ударам и очень высокой износостойкостью. Специфич. свойства пленок на основе поливинилформаль — стойкость к действию горячего трансформаторного масла и фреона. Иногда поверх поливинилацетальной изоляции накладывают дополнительное термопластичное покрытие, напр. на

основе поливинилацетата (см. *Винилацетата полимеры*). В этом случае стадия пропитки обмоток м. б. исключена, что особенно важно при изготовлении катушек приборов и аппаратов.

Покрытия класса Е, для к-рых применяют полиуретановые лаки (см. *Полиуретановые лаки и эмали*), обладают высокими изоляционными характеристиками, стойкостью к тепловым ударам и действию растворителей. Кроме того, провода с такой изоляцией можно лудить, погружая их в олово или в припой, без применения специальных флюсов и без предварительной механич. зачистки. Износостойкость полиуретановой изоляции несколько ниже, чем поливинилацетатальной. Выше 150 °С полиуретановое покрытие размягчается. За рубежом используют также полиуретановую изоляцию, защищенную дополнительным термопластичным покрытием на основе поливинилацетата.

Для изоляции эмалированных проводов классов Н и С применяют полиимиды и их модификации. Такая изоляция может длительно работать при 220—240 °С, обладает исключительной стойкостью к тепловым ударам. Износостойкость полиимидных покрытий ниже, чем полиэтилентерефталатных. Наилучшей износостойкостью, превосходящей износостойкость поливинилацетальных покрытий, обладают покрытия на основе *полиимидов*, пригодные для длительной эксплуатации при 200 °С.

Для машин с особенно тяжелыми условиями эксплуатации или повышенной надежности применяют обмоточные провода со стекловолокнистой изоляцией, пропитанной алкидными, эпоксидными или кремнийорганич. лаками. Провода для высоковольтных электрич. машин изолируют полиэтилентерефталатными пленками. Для нагревостойких систем изоляции большой интерес представляют полиимидные пленки.

В шахтных двигателях, тяговых двигателях магистральных электровозов, а также двигателях, работающих в условиях радиационного облучения, применяют провода с изоляцией из полиимидной пленки, покрытой сополимером тетрафторэтилена с гексафторпропиленом. При этом повышается коэфф. заполнения паза, а допустимая темп-ра эксплуатации машин возрастает до 200—220 °С. Изоляция обеспечивает также герметизацию обмоток вследствие прочного соединения слоев пленки при нагревании. Несмотря на то, что такая изоляция дороже стекловолокнистой, ее применение дает значительный экономич. эффект благодаря увеличению срока эксплуатации машин.

При изготовлении обмоточных проводов для погружных электродвигателей насосов, применяемых при добыче нефти, руды, а также при выкачивании воды из артезианских скважин, используют гл. обр. *пластикат* повышенной твердости. Рабочая темп-ра таких проводов 70 °С. При использовании в качестве изоляционного материала полиэтилена высокой плотности (см. *Этилена полимеры*) рабочая темп-ра двигателей, в частности водопогружных, составляет 90 °С. Для рабочих темп-р 180—200 °С м. б. использованы провода с ленточной изоляцией из фторопласта, а также из полиимидной пленки с покрытием из фторопласта.

Применение полимеров для изоляции силовых кабелей, предназначенных для передачи электроэнергии больших мощностей, позволяет отказаться от использования металлич. оболочек и облегчает их монтаж и эксплуатацию. Основной полимерный материал для изоляции силовых кабелей, рассчитанных на напряжение переменного тока до 6 кв., — пластикат. Такие кабели стойки к перегрузкам, т. к. их рабочая темп-ра 65—70 °С, а темп-ра размягчения пластиката 150—160 °С. Пластикат самозатухает, имеет достаточно высокие электрич. прочность и светостойкость, однако большие диэлектрич. потери и высокая диэлектрич. проницаемость не позволяют использовать его при

напряжениях выше 6 кв (в отдельных случаях — не выше 10 кв). Изоляционным материалом для кабелей, рассчитанных на напряжение 10—69 кв, служит полиэтилен, превосходящий поливинилхлорид по электрич. свойствам и влагостойкости.

При введении в полиэтилен *антипиренов* (например, хлорпарафина и трехоксида сурьмы) получают самозатухающий материал. Нагревостойкость изоляции повышается при сшивании полиэтилена, напр. органич. перекисями: длительная рабочая темп-ра кабелей с такой изоляцией 85—90 °С, при токах короткого замыкания — до 220 °С. Выпускаются опытные партии кабелей с полиэтиленовой изоляцией, рассчитанной на напряжение 110—138 кв; ведутся исследовательские работы с целью создания кабелей, пригодных для эксплуатации при напряжении 220—230 кв.

При монтаже силовых кабелей с изоляцией из пластмасс, а также с традиционной изоляцией из бумаги, пропитанной минеральным маслом или масло-канфиловым составом, в качестве материала для заливки кожухов муфт используют эпоксидные компаунды, обладающие малой усадкой при отверждении.

Полиэтилен и пластикат — основные изоляционные материалы для кабелей с в. з. и. Целесообразность применения этих материалов вместо традиционной бумажной изоляции обусловлена их лучшими механич. свойствами, что особенно важно при скручивании в кабель большого числа жил, а также влагостойкостью, позволяющей отказаться от применения оболочек из дефицитного свинца. Кабели с изоляцией из пластмасс технологичны, пригодны для прокладки в земле, воде, для подвески по стенам зданий и опорам. Температурный диапазон их эксплуатации от —40 до 60 °С. Для кабелей местной связи широко применяют пористый полиэтилен (см. *Пенополиолефины*), диэлектрич. проницаемость к-рого примерно в 1,5 раза меньше, чем у монолитного. При его использовании м. б. снижена рабочая емкость цепей при сохранении габаритов или при той же емкости уменьшена толщина изоляции.

Применение пористой изоляции из полиэтилена с одновременной заменой кабелей симметричной конструкции на коаксиальные перспективно для магистральных кабелей связи. Монолитный и пористый полиэтилен — наиболее распространенные материалы и для изоляции радиочастотных кабелей. В тех случаях, когда их рабочие темп-ры превышают 70 °С, применяют фторсодержащие полимеры, в частности политетрафторэтилен, в виде лент. В радиочастотных кабелях нек-рых конструкций используют колпачковую изоляцию, изготовляемую из полистирола (см. *Стирола полимеры*), полиэтилена или фторопластов *литьем под давлением*. Защитные оболочки радиочастотных кабелей изготавливают, как правило, из пластиката. Изоляционным материалом для кабелей дальней связи чаще всего служит полистирол.

В установочных проводах, предназначенных для прокладки в осветительных и силовых сетях (обычно с напряжением 380 в), применявшаяся ранее резиновая изоляция почти полностью заменена на поливинилхлоридную. Провода с такой изоляцией не нуждаются в защитной оболочке, поскольку пластикат стоек к солнечной радиации и к механич. нагрузкам.

Для изоляции монтажных проводов и кабелей, используемых при соединении различной электрич. аппаратуры и при монтаже схем, применяют пластикат, полиэтилен и, в нек-рых случаях, резины на основе смеси бутадиенового или бутадиев-стирольного каучука с натуральным. Для монтажных проводов повышенной нагревостойкости используют изоляцию на основе фторопластов. Гибкие провода для выводных концов электрич. машин изолируют резинами на основе *бутилкаучука*, кремнийорганических каучуков (в т. ч. фторсилоксановых), а также политетрафторэтиленом.

Перспективный материал для монтажных проводов — полиэтилен, подвергнутый радиационному сшиванию. Рабочая темп-ра такой изоляции достигает 150 °С при продолжительности эксплуатации 10 000 ч.

Во многих случаях монтаж аппаратуры существенно упрощается при использовании ленточных проводов и кабелей, в к-рых расположенные в одной плоскости токопроводящие жилы опрессовывают полиэтиленом или пластиком или обкладывают склеенными вдоль лентами из полиэтилентерефталата.

Наиболее распространенный изоляционный материал для кабелей специального назначения — резина. Напр., шланговую оболочку кабелей, предназначенных для питания погружных электронасосов, добывающих нефть и рассчитанных на напряжения 1 и 1,5 кв, рабочую темп-ру 90 °С и давление пластовой жидкости до 10 Мн/м² (100 кгс/см²), изготавливают из негорючей масло- и бензостойкой резины на основе *бутадиен-нитрильного каучука*.

Резиной изолируют также кабели для питания электробуров, рассчитанные на напряжения до 3 кв. При эксплуатации кабелей в нефтяных скважинах с повышенным содержанием газов предпочитают изоляцию из полиэтилена, обладающего низкой газопроницаемостью.

В изоляции геофизич. кабелей, используемых в геологоразведочных работах, поверх резиновой изоляции жил накладывают оболочку из резины на основе *хлоропренового каучука*. Иногда эти кабели изолируют также полиэтиленом или фторпластами.

Изоляцию и оболочку шланговых проводов и кабелей, используемых для присоединения передвижных механизмов и рассчитанных на напряжения до 3 кв, изготавливают из резин на основе смесей *бутадиенового* или *бутадиен-стирольного каучука* с натуральным или синтетич. изопреновым. Кабели, предназначенные для эксплуатации при более высоких напряжениях, изолируют резинами, к-рые наряду с высокими электроизоляционными свойствами должны обладать также стойкостью к *озонному старению*. Чаще всего для этого используют резины на основе *бутилкаучука* с малой неопределенностью или *этилен-пропиленового каучука*.

Лит.: Андрианов К. А., Высокомолекулярные соединения для электрической изоляции, М., 1961; Петрашко А. И., Шахнович М. И., Синтетические полимеры в электрической изоляции, М., 1968; Забырина К. И., Развитие работ в области синтеза и исследования полимеров и создания электроизоляционных материалов на их основе, в сб.: Электротехническая промышленность, серия «Электротехнические материалы», вып. 11—12, М., 1972; Осипова Л. В., Кореньков Г. Л., Современное состояние и тенденции в потреблении синтетических смол и пластмасс в США, Хим. пром-сть за рубежом, в. 8 (104), 3 (1971); Encyclopedia of polymer science and technology, v. 5, N. Y.—[a. o.], 1966, p. 482; Kunststoffe, № 10, 708 (1970).

В. В. Скуляев, Н. В. Александров, И. Б. Пешков.

ПОЛИМЕРЫ НА ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОМ ТРАНСПОРТЕ (polymers in railway transport, Polymere im Eisenbahnttransport, polymères dans transport de chemin de fer).

Содержание:

Введение	981
Пассажирские вагоны	982
Грузовые вагоны	984
Локомотивы и моторные вагоны электропоездов	986
Устройство пути и контактной сети	987
Железнодорожная телемеханика, автоматика и связь	988

Введение. Первые опыты использования полимерных материалов на ж.-д. транспорте относятся к началу XX в., когда подвижной состав стали оборудовать автотормозами, нормальная эксплуатация к-рых оказалась возможной только при условии применения резиновых шлангов и уплотняющих прокладок. Начавшаяся в 30-е гг. интенсивная электрификация железных до-

рог и постепенный ввод в эксплуатацию пассажирских вагонов с электр. освещением привели к расширению использования резин и пластмасс для электроизоляции. Создание более совершенного подвижного состава в послевоенные годы и интенсивное оборудование железных дорог системами автоматич. сигнализации, блокировки и централизации управления движением обусловили дальнейший рост потребления полимерных материалов во всех областях ж.-д. техники. Число изделий и деталей ж.-д. оборудования, изготавливаемых из этих материалов, насчитывает несколько тысяч наименований.

Различные пластмассы и резины используют для изготовления конструкционных деталей, воспринимающих механич. нагрузки и одновременно изолирующих электр. ток; фрикционных, антифрикционных, антикоррозионных, уплотняющих и амортизационных деталей, а также в качестве гидро-, термо- и звукоизоляционных, декоративных и конструкционных материалов в экипажной части вагонов и локомотивов. Большие потери металла вследствие коррозии ж.-д. оборудования в условиях эксплуатации обуславливают широкое применение лакокрасочных материалов, гл. обр. на основе алкидных смол, для антикоррозионной защиты (см. *Алкидные лаки и эмали, Защитные лакокрасочные покрытия*).

За 1960—70 потребление пластмасс, резин и лакокрасочных материалов на отечественном ж.-д. транспорте (без учета использования этих материалов в строительстве нового подвижного состава) возросло соответственно в 2,2; 5,2 и 2 раза.

Пассажирские вагоны. В строительстве вагонов полимеры начали применять в 30-х гг. для изготовления деталей общего электротехнич. назначения. В послевоенный период получили распространение детали из полимерных материалов конструкционного назначения. Так, из *древесно-слоистого пластика* на основе феноло-формальдегидной смолы в пассажирских вагонах некоторых типов изготавливают решетки, защищающие окна у продольных верхних пассажирских мест, подоконные и боковые столики, детали санитарно-технич. оборудования. Внешний вид и эксплуатационные свойства этих деталей лучше, срок службы в 2—3 раза больше, а стоимость в 1,5—2 раза ниже, чем аналогичных деталей из твердых пород древесины.

Из *волокнуита*, *древеснопрессовой крошки*, *аминопластов* и *пресспорошков* др. марок изготавливают детали потолочных вентиляторов и плафонов электр. освещения, корпуса светильников, коробки стоп-кранов, дверные ручки и десятки др. деталей внутривагонного оборудования. Использование этих деталей из полимерных материалов экономически целесообразно из-за меньшей трудоемкости и стоимости их изготовления. В ряде случаев применение полимеров приводит к сокращению расхода цветного металла и некому уменьшению массы оборудования.

Профилированные и формовые резиновые детали на основе *бутадиен-стирольных каучуков* применяют для уплотнения и герметизации окон, дверей, нек-рых сопряжений конструкций, деталей систем вентиляции, водоснабжения и др. узлов пассажирских вагонов. Одновременно такие детали амортизируют удары, поглощают вибрацию и шум. В приборах и устройствах тормозной системы используют манжеты, воротники, прокладки из морозостойких (до —55°С) резин на основе *бутадиен-стирольного каучука* и *маслостойких резин* из *бутадиен-нитрильных каучуков*.

Способность к большим упругим деформациям, гашению ударов и вибрации обуславливает все большее применение резин в сопряжениях, к-рые являются источником шума в вагонах, и в амортизирующих устройствах подвижного состава. Значительная часть пассажирских вагонов в скоростных поездах многих

стран оборудована рессорным подвешиванием с амортизаторами, представляющими собой баллонные или диафрагменные конструкции, в к-рых рабочей средой служит воздух, заключенный в многослойную резино-тканевую оболочку. Относительно широкое распространение на дорогах ряда стран получили вагонные колеса, в конструкцию к-рых входят резиновые элементы, а также рессоры из резины или с резино-металлич. элементами.

При строительстве отдельных серий вагонов внедряются ударопоглощающие аппараты автосцепки, снабженные резино-металлич. амортизирующими элементами. Эти аппараты легче, имеют лучшие динамич. характеристики и значительно более долговечны, чем металлические.

Тормозные колодки из полимерных материалов широко используют в подвижном составе железных дорог многих стран (напр., в СССР — из стереорегулярного бутадиенового каучука, наполненного смесью асбеста, сажи и др. компонентов). Износостойкость таких колодок в несколько раз больше, а масса втрое меньше, чем чугунных; их коэфф. трения меньше зависит от темп-ры и скорости движения поезда. Колодки из полимерных материалов применяют также в вагонах поездов метрополитена, где недопустимо образование пыли от износа чугунных колодок, проводящей электрич. ток, а также в вагонах, оборудованных дисковыми тормозами.

В узлах трения, работающих при кратковременных эпизодич. нагрузках и малых скоростях скольжения, наряду с металлч. втулками применяют втулки из поликапролактама. Такие втулки, работая без смазки, меньше изнашиваются (срок их службы в два раза больше) и не вызывают износа и повреждений сопрягающихся с ними стальных деталей. Кроме того, себестоимость их вдвое меньше. Срок службы горизонтальных и вертикальных скользящих пластмассы в опорах кузова вагона на тележках в 3—4 раза выше, чем стальных и чугунных, а себестоимость и трудоемкость изготовления соответственно в 1,5 и 10 раз меньше. Использование «сухарей» буксовых гасителей колебаний, выполненных из пластмасс (вместо закаленной стали 45), в конструкции фрикционных амортизаторов подвески кузова вагона повышает срок службы всего узла в 2—3 раза.

Водопроводные трубы в системах холодного водоснабжения можно изготовлять из полиэтилена высокой плотности, фитинги и арматуру — из полиэтилена и поликапролактама, баки для воды, располагающиеся над санузлами, — из полиэфирного *стеклопластика*. Достоинства системы — уменьшение массы вагона, удлинение срока службы, облегчение монтажа и ремонта, возможность применения труб меньшего диаметра из-за более низкого коэфф. трения воды, чем в чугунных и стальных трубах.

Для усовершенствования термоизоляции цельнометаллич. вагонов вместо *мипоры*, имеющей низкую механич. прочность и очень высокое водопоглощение, успешно внедряется *пенополистирол*.

Применение *пластика* для внутренней отделки пассажирских вагонов повышает их комфортабельность, снижает стоимость и ремонтные расходы. Декоративный тисненый пластикат, дублированный с хлопчатобумажной тканью, применяют для покрытия стен, внутренних перегородок, дверей, потолков вагонов. Для покрытия полов используют алкидный или резиновый линолеум (см. *Покрытия для полов*), для обивки сидений и спинок кресел и диванов — *кожу искусственную* на основе поливинилхлорида. Стены и потолки отделяют также *декоративным бумажно-слоистым пластиком*, к-рый наклеивают на деревянные стоелярные плиты или древесно-стружечные панели внутренней обшивки стен, перегородок и потолков (в вагонах нек-рых типов — на алюминиевые листы).

Применение полимерных материалов для отделки пассажирских вагонов привело к резкому сокращению расхода благородных сортов древесины и полному вытеснению линолеума на основе растительных масел. Такая отделка несравненно менее трудоемка, срок службы ее больше, гигиенич. условия при ее использовании лучше и, кроме того, облегчена санитарная обработка вагонов.

Для изготовления сидений и спинок кресел используют эластичные *пенополиуретаны* и *губчатые резины* из латекса. Себестоимость пенополиуретановых матрацев для мягких вагонов в четыре раза меньше, чем пружинных, а трудоемкость их изготовления втрое меньше. Благодаря применению таких матрацев масса вагонов уменьшилась более чем на 1 т. Пенополиуретановые диваны и матрацы гигиеничнее обычных, создают большие удобства пассажирам. Перспективно использование пенополиуретана и в качестве тепло- и звукоизоляционного материала, наносимого на стены, полы и потолки вагона методом *напыления*.

За рубежом в большом количестве, не превышающем, эксплуатируются вагоны, в к-рых стены, полы, потолки, двери, внутреннее оборудование, кабины санузлов, крыши и даже целиком кузова выполнены из стеклопластиков на основе полиэфирных и эпоксидных смол холодного отверждения. Стеклопластики используют в виде листовых материалов, крупногабаритных элементов, а также как оболочки для трехслойных конструкций типа «сэндвич». Заполнителем в таких конструкциях служат пенопласты, гл. обр. пенополиуретан. В результате использования стеклопластика уменьшается масса вагона, снижается трудоемкость его изготовления, увеличивается срок службы. В нек-рых вагонах полы санузлов изготовляют из полиэфирного стеклопластика. Срок службы таких полов в 5 раз больше, чем обычных бетонных с покрытием из метлахской плитки. Благодаря лучшей гидроизоляции снижается коррозия кузова вагона, что приводит к сокращению ремонтных расходов в 10 раз.

Эксплуатируются вагоны, в к-рых внутренние стены, перегородки между купе, полы, багажные и пассажирские полки изготовляют не из дерева, а из трехслойных панелей (оболочка — сверхтвердые древесноволокнистые плиты или фанера, наполнители — *пенополивинилхлорид*, пенополистирол или пенополиуретан). Лицевые стороны панелей покрыты пластиком. Срок службы трехслойных панелей вдвое больше, чем стоелярных плит, масса вагона снижается на 3 т, затраты на ремонт уменьшаются втрое.

Получают распространение декоративные и антикоррозионные покрытия по металлч. деталям (стальные рычаги кресел, кронштейны багажных полок, оконные ручки и др.), к-рые получают нанесением *порошковых красок* (гл. обр. на основе поливинилбутирала) методом напыления в псевдооживленном слое. Эти покрытия дешевле гальванических, а их нанесение менее трудоемко, особенно на детали сложной конфигурации, полирование к-рых затруднено.

В ряде стран для снижения в вагонах уровня шума и вибрации внутренние поверхности металлч. обшивки и др. элементов кузова покрывают антикоррозионными составами на основе эпоксидных смол, полиуретанов или их модификаций, наполненными асбестом, пробкой и др. материалами.

Грузовые вагоны. В этих вагонах широко используют детали из резин на основе бутадиен-нитрильного и стереорегулярного бутадиенового каучуков: 1) тормозные колодки, применение к-рых позволяет повысить скорость и безопасность движения грузовых поездов; 2) «пылевые» шайбы в буксах, на осях грузовых вагонов для уплотнения и защиты подшипников скольжения от грязи и пыли: использование резиновых шайб

вместо войлочных уменьшает доступ в боксы пыли и абразивных частиц, снижает расход и потери смазки, улучшает режим работы подшипников и значительно сокращает расход шерсти; 3) прокладки на крышках смотровых люков боксов с подшипниками скольжения, благодаря к-рым устраняется потеря смазки; 4) детали клапанов, приборов и устройств в цистернах всех типов.

На вагонах с подшипниками качения начинают применять боксы с резиновыми элементами между опорными поверхностями боксов и роликовыми подшипниками. Такие элементы, амортизируя радиальные и осевые динамич. нагрузки и равномерно распределяя их на ролики, улучшают режим работы подшипников. Это более чем в 2 раза увеличивает срок службы подшипников, исключает случаи их аварийного выхода из строя и удлиняет сроки эксплуатации др. деталей вагона.

Гуммирование стальных котлов цистерн для перевозки соляной к-ты устраняет коррозию котлов и исключает необходимость перевозки кислоты в стеклянных бутылках.

В новых отечественных рефрижераторных вагонах полы покрывают резиновым линолеумом или изготовляют из стеклопластика. Такие полы более долговечны, а трудоемкость их сборки и ремонта меньше, чем деревянных, покрытых оцинкованным железом; благодаря лучшей гидроизоляции дольше сохраняется находящийся под ними термоизоляционный материал (напр., мипора), уменьшается коррозия кузова и ходовых частей вагона. Напольные решетки отечественных изотермич. вагонов, к-рые изготовляют из древесностойкого пластика и применяют вместо оцинкованных железных, отличаются большей легкостью и прочностью. В нек-рых грузовых вагонах из пластмасс выполняют также крышки верхних и вентиляционные решетки боковых загрузочных люков.

За рубежом эксплуатируют рефрижераторные и изотермич. вагоны, кузова к-рых выполнены целиком из стеклопластиков. Стены, полы и потолки таких вагонов изготовлены из трехслойных конструктивных панелей типа «сэндвич», заполненных в большинстве случаев пенополиуретаном. Последний используют также в качестве термоизоляционного материала рефрижераторов др. конструкций.

Весьма эффективным м. б. использование стеклопластиков для изготовления элементов конструкций кузовов вагонов. При этом возможно снижение массы вагонов с одновременным сокращением эксплуатационных расходов благодаря удлинению срока сменяемости отдельных деталей и элементов конструкций. Вагоны с крышами различной конструкции из полиэфирных и эпоксидных стеклопластиков широко применяют во многих странах.

Перспективно изготовление стен и полов из деревянных досок или панелей с наружным слоем, работающим на растяжение, из стеклопластика толщиной 0,5—1 мм. Это позволит уменьшить массу вагона на 0,7 т, увеличить срок службы стен и пола в 2—3 раза, сократить на 90% поступление их в текущий ремонт и, кроме того, уменьшить благодаря повышению плотности полов и стен потерю сыпучих грузов.

Контейнеры из полимерных материалов, достаточно широко эксплуатируемые за рубежом, надежны в эксплуатации, легче обычных стальных и деревянных и не уступают им по прочности. Жесткие контейнеры изготовляют чаще всего из стеклопластиков или из их комбинации с др. материалами (древесноволокнистыми плитами, фанерой, древесиной, алюминием, сталью и др.). Эластичные контейнеры цилиндрич. формы, занимающие в незагруженном состоянии в 8—10 раз меньший объем, чем в загруженном, снабженные герметически закрывающимися загрузочными люками, изготовляют из нескольких слоев дублированной прочной тка-

ни с двухсторонним покрытием из резин на основе хлоропренового или бутадиен-нитрильного каучука.

В опытных масштабах за рубежом эксплуатируются железнодорожные цистерны, котлы к-рых изготовляют из полиэфирных и эпоксидных стеклопластиков.

Локомотивы и моторные вагоны электропоездов. В этих видах подвижного состава широко применяют *фенопласты* для изготовления сотен деталей обычного электроизоляционного назначения в аппаратуре электрич. сетей, а также общетехнич. деталей (рукояток управления, поручней, клеммных колодок, кнопок и др.).

Многочисленные уплотнительные, гидро- и электроизоляционные детали приборов, аппаратов и устройств изготовляют из резин и пластика; детали, работающие в условиях сосредоточенного и циклич. нагружения, вибрации, периодич. трения и служащие одновременно для электроизоляции (кулачковые шайбы и панели контроллеров управления, детали реле времени и обратного тока и др.) — из армированных фенопластов. Из этих материалов выполняют также разнообразные детали устройств контактирующей аппаратуры, быстродействующих выключателей, релейных приборов, электромагнитных контакторов, реверсоров и мн. др.

В механизмах тормозных и пневматич. устройств, в топливных насосах и в системах маслоподдачи применяют резиновые прокладки, диафрагмы, манжеты, воротники и уплотнители, выполняющие одновременно функции амортизаторов. Масло- и бензостойкие детали, к-рые должны сохранять эластичность до —55 °С, изготовляют гл. обр. из резин на основе бутадиен-нитрильного каучука; теплоустойкие детали — из резин на основе *кремнийорганических каучуков* и *фторсодержащих каучуков*.

На электровозах переменного тока применяют полиэтиленовые трубопроводы жидкостного охлаждения игнитронов. Это позволяет уменьшить массу оборудования и дает экономию труб из нержавеющей стали. Применение полиэтиленовых труб для пневматич. электроизоляционных шлангов в устройстве пантографов и быстродействующих выключателей повышает надежность работы и увеличивает срок службы деталей. Из пластика на основе *кремнийорганических полимеров*, наполненных асбестом, изготовляют дугогасительные камеры нек-рых контакторов.

Для деталей локомотивного оборудования, работающих при высоких механич. нагрузках, колебаниях темп-ры от —50 до 50 °С (иногда до 150 °С), а также под током высокого напряжения, вместо стали с изоляцией из фарфора и слюдяных материалов используют стеклопластик. Благодаря этому исключаются аварии, связанные с разрушением изоляции, уменьшаются ремонтные и эксплуатационные расходы, снижаются трудоемкость изготовления и себестоимость деталей, к-рые м. б. отпрессованы целиком из стеклопластика.

Перспективно применение *полиэтилентерефталата, полиимидов* и модифицированного полиимидом *полиэтилентерефталата* для изоляции обмоток якорей тяговых электродвигателей локомотивов (см. также *Полимеры в электротехнике*).

В конструкции буксовых узлов локомотивов используют резино-металлич. амортизирующие элементы, к-рые обеспечивают лучшую амортизацию и гашение колебаний, чем стальные рессоры. Амортизация экипажной части нек-рых электро- и тепловозов осуществляется с помощью резиновых амортизаторов центральной подвески кузова.

Втулочные резино-металлич. элементы (сайлент-блоки) в электровозах и тепловозах выполняют роль амортизаторов гибкого привода от тягового двигателя к оси колесной пары. Они улучшают режим работы двигателя, смягчая переход с одной скорости на другую.

Применение сайлент-блоков в приводах от валиков буксовых поводков упростило конструкции приводов и их эксплуатацию. На локомотивах нек-рых типов применяют буксы, в к-рых подшипники качения снабжены резиновыми амортизаторами осевых усилий. Внедрение их, улучшив режим работы подшипников, позволило увеличить межремонтный пробег локомотивов и повысить их скорость.

На электровозах нек-рых типов устанавливают выполненные из стеклопластика кожухи зубчатых передач и крупногабаритные детали механизма пескоподачи. Это, улучшив конструкцию узлов, повысило надежность их работы и обеспечило снижение массы неподдресоренных частей локомотива. В отечественных опытных тепловозах и моторных вагонах электросекций головная часть кузова, включая кабину машиниста, выполнена из пластика на основе полиэфирной смолы холодного отверждения, армированной стеклотканью и стекломатом. Трудоемкость изготовления этих элементов кузова локомотива ниже обычной.

Применение антифрикционных осевых опорных дисков из пластика на основе феноло-формальдегидной смолы, наполненной древесной крошкой, повышает срок службы этих узлов и дает до 400 кг годовой экономии бронзы на каждом электровозе. Этот же пластик используют для изготовления наливчиков буксовых направляющих электроподвижного состава, а древесно-слоистый пластик — для деталей опор кузова моторного вагона электропоездов на тележку. Применение этих и др. антифрикционных деталей из полимерных материалов, работающих эпизодически и с незначительными скоростями относительного перемещения, снижает трудоемкость изготовления деталей, а благодаря увеличению срока службы уменьшает также и эксплуатационные расходы.

Устройство пути и контактной сети. Необходимость применения полимерных материалов в верхнем строении пути вызвана оборудованием железных дорог автоматич. блокировкой, условия работы к-рой требуют электрич. изоляции рельсов каждого блока участка. Задача осложняется высокими механич. напряжениями, к-рые возникают на стыках рельсов. Решение ее оказалось возможным в результате разработки конструкции т. наз. изолирующего стыка, в к-ром накладки, скрепляющие концы рельсов, были выполнены из высокопрочного пластика (первоначально — из феноло-формальдегидного древесно-слоистого пластика).

Рост перевозок грузов и скорости поездов, повышение нагрузки на оси привели к необходимости создания изолирующего стыка, оборудованного стальными, воспринимающими механич. нагрузки накладками, изолированными от рельсов профилированными прокладками из полистилена высокой плотности. Втулки и прокладки из этого же полимера применяют и для изоляции крепежных болтов в конструкции стыка. Такие стыки в 1,5 раза дешевле, чем стыки с накладками из древесно-слоистого пластика (последние сохранились только на метрополитене и на малонагруженных участках наземных дорог). Срок службы новых изолирующих стыков в 2 раза больше, чем прежних. Перспективное направление дальнейшего усовершенствования стыков — применение монолитных, клееных, клее-болтовых и др. конструкций с деталями и элементами из эпоксидного стеклопластика.

Для амортизации динамич. взаимодействий колесных пар подвижного состава с рельсами и предотвращения, т. обр., быстрого износа и разрушения рельсов и неподдресоренных частей подвижного состава во всех конструкциях промежуточного скрепления рельсов с железобетонными шпалами применяют прокладки из полимерных материалов — резины, кордолаконита (см. *Волокнит*), полистилена высокой плотности. Эти прокладки осуществляют одновременно и электрич. изоляцию

рельсов от железнодорожного полотна. Для предотвращения утечки тока от рельсов по крепежным болтам в каждом узле скреплений рельсов со шпалами устанавливают изолирующие втулки из фенопластов и более совершенные — из стеклопластика.

Перспективно применение резиновых или полиэфирных прокладок и на пути, уложенном на деревянные шпалах. Прокладка, уложенная в узле скрепления рельса под металл. подкладкой, предохраняя древесину шпалы от износа, смятия и разрушения этой подкладкой, увеличивает срок службы шпалы на несколько лет. Возможно и эффективно также локальное упрочнение древесины шпал в зоне крепежных элементов рельсового скрепления путем заливки специальной композиции (например, полиэфирной, эпоксидной) холодного отверждения в шурупное или костыльное отверстие шпалы. При этом прочность скрепления повышается в несколько раз, т. к. увеличивается сопротивление древесины усилиям смятия и вырыва.

За рубежом для укрепления железнодорожного полотна на водонепроницаемых грунтах начинают успешно применять гидроизоляционные пленки из поливинилхлорида, синтетич. каучуков и др., а также дренажные устройства из систем сетчатых поливинилхлоридных или полиэтиленовых труб, заполненных пенополистиролом. С этой же целью и для предотвращения «пучинных» деформаций земляного полотна при промерзании грунтов начинают использовать теплоизоляционные слои из пенополистирола или из полимерцементного бетона на его основе с плотностью 0,5—0,6 г/см³, на к-рые укладывают верхнее строение пути из железобетонных рельсовых плит. Проводятся опыты по применению полимерных связующих для повышения монолитности и стабилизации щебеночной балластной призмы с целью улучшения ее демпфирующих характеристик, повышения прочности, долговечности и, следовательно, увеличения межремонтных сроков эксплуатации.

В конструкции нек-рых изоляторов, применяемых в устройствах контактной сети, получили распространение изолирующие элементы из стеклопластиков (вместо фарфоровых), что позволило значительно уменьшить размеры и массу конструкции, повысить надежность ее работы и срок службы. В малогабаритных изоляторах, к-рые эксплуатируются на электрифицированных дорогах постоянного тока с напряжением 3000 в, изолирующие элементы выполнены в виде брусков из стеклопластика с лакокрасочным покрытием, напр. на основе кремнийорганич. лака. Благодаря этому м. б. сняты ограничения скорости движения поездов в зоне секционных изоляторов. На электрифицированных дорогах переменного тока с напряжением 27 кВ успешно применяют секционные изоляторы с изолирующими элементами-скользунами, непосредственно по к-рым скользит токоприемник пантографа. Эти элементы изготавливают из однонаправленного стеклопластикового прутка с защитными чехлами в виде втулок из фторопласта, полиэтилена, стеклопластика на основе кремнийорганич. полимера или керамики. Перспективно применение изолирующих элементов из стеклопластика и для устройств фиксаторов, тяг, консолей, разъединителей, струновых зажимов подвески контактного провода и др. Применение таких элементов значительно повышает надежность контактной сети, безопасность ее эксплуатации и обслуживания и облегчает конструкцию.

Железнодорожная телемеханика, автоматика и связь. Создание на железных дорогах систем автоматич. блокировки и сигнализации, а также централизации управления движением оказалось возможным только благодаря применению многочисленных деталей из полимерных материалов в электронных, радио- и электротехнич. приборах и устройствах, пультах управления

диспетчера, механизмах автоматич. стрелочных переводов, кабельных ящиках контактных устройств светодоров. Большинство этих деталей одновременно с изоляцией электрич. тока выполняет функции конструктивных элементов, воспринимающих сосредоточенные динамич. и статич. нагрузки. В результате использования поливинилхлорида, полиэтилена, резины и др. для получения защитных покрытий и изоляции сигнально-блокировочного кабеля, проводов и жил значительно снизился расход свинца для этих целей. Из этих же материалов изготавливают гибкие шланги, к-рые широко используют при монтаже многих автоматич. и телемеханич. устройств. В обмотках и изоляции токопроводящих контуров и индивидуальных катушек приборов применяют также различные электроизоляционные лаки (см. *Электроизоляционные лакокрасочные покрытия*).

Фенопласты незаменимы при изготовлении панелей и плит приборов, клеммных колодок, электроизоляционных прокладок, шайб и втулок токопроводящих болтов и др. деталей, насчитывающих несколько сотен наименований. Для электроизоляционных деталей систем телемеханики, автоматики и связи перспективны полиолефины и др. термопласты, а также новые термоактивные материалы, для несущих конструкций пультов, шкафов и аппаратов — слоистые пластики и стеклопластики.

На реле нек-рых типов вместо металлич. защитных колпачков успешно применяют колпачки из прозрачного сополимера метилметакрилата, стирола и акрилонитрила (МСН) и из негорючего прозрачного *этрола*. Это привело к улучшению качества реле, упрощению их монтажа и снижению трудоемкости изготовления колпачков на 30—35%.

Перспективно применение красного, желтого и зеленого МСН при изготовлении светофильтров для локомотивных светодоров, буферных сигнальных фонарей локомотивов и ручных сигнально-осветительных фонарей. Такие светофильтры превосходят по эксплуатационным характеристикам светофильтры из силикатного стекла вследствие более высокой ударной вязкости и меньшего коэфф. светопоглощения в видимой области спектра. Они проще в изготовлении и в несколько раз дешевле силикатных. См. также *Полимеры в радиоэлектронике*, *Полимеры в электротехнике*.

Лит.: Исследование свойств конструкционных полимерных материалов, применяемых на железнодорожном транспорте, М., 1966; Исследование полимеров для железнодорожного транспорта, М., 1968; Ситковский И. П., Полимерные материалы и их применение в железнодорожной технике, М., 1968; Рыжова З. А., Генкин С. М., Ситковский И. П., Использование эпоксидных смол при ремонте подвижного состава, М., 1969; Антифрикционные полимерные материалы в узлах трения подвижного состава, М., 1970; Новые полимерные материалы на транспорте, М., 1971; Полимерные материалы в элементах подвижного состава и пути, М., 1973; Ситковский И. П., Маевский В. И., Полимерные материалы на зарубежных железных дорогах, М., 1973. *И. П. Ситковский.*

ПОЛИМЕРЫ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕНИЯ (polymers with a conjugation system, Polymere mit konjugiertem System, polymères à système conjugué).

Содержание:

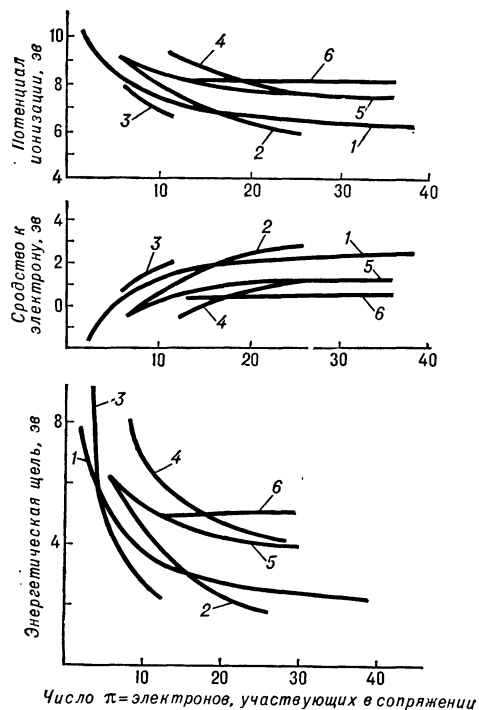
Введение	989
Специфика реакций получения. Структура макро-молекул	991
Физические свойства	996
Химические свойства	999
Перспективы практического использования	1002

Введение

Полимеры с системой сопряжения (П.) — соединения, содержащие в основных цепях макромолекул достаточно длинные непрерывные последовательности, в к-рых каждая одинарная связь находится между двумя кратными связями или между кратной связью

и атомами с неподеленными парами p -электронов, атомными зарядами или d -электронными вакансиями.

Поскольку строение сопряженных систем нельзя описать структурами, построенными путем комбинации двухцентровых связей, рассматривают многоцентровые связи, образующиеся в результате перекрытия волновых функций π -электронов кратных связей и обуславливающие вследствие этого делокализацию π -электронов и проявление коллективного электронного взаимодействия по цепи сопряжения. При введении в цепь сопряжения гетероатомов или ионов изме-



Зависимость сродства к электрону, потенциала ионизации и энергетич. щели полисопряженных углеводородов от числа π -электронов, участвующих в сопряжении: 1 — полиены, 2 — полиацены, 3 — полинумулены, 4 — полидины, 5 — поли- n -фенилены, 6 — поли- m -фенилены.

няется распределение π -электронной плотности. Делокализация электронов по цепи сопряжения сопровождается выигрышем энергии, наз. энергией сопряжения, что приводит к уменьшению внутренней энергии системы, разности между энергиями основного и возбужденного состояний и потенциалов ионизации, а также к возрастанию электронной поляризуемости и сродства молекулы к электрону (см. рисунок).

Критерием, позволяющим оценить делокализацию π -электронов и тип электронного взаимодействия, к-рое определяет сопряжение в основных цепях молекул, может служить изменение энергетич. щели (ΔE) с увеличением числа π -электронов (N_π), участвующих в сопряжении (ΔE — энергия перехода π -электрона из основного в низшее возбужденное состояние).

По характеру зависимости ΔE от N_π (см. рисунок), а также на основании результатов исследования колебательных спектров и квантово-механич. расчетов сопряженных систем различают три группы полисопряженных систем: а) ΔE убывает весьма быстро и при определенном значении N_π может достигать величины, близкой к kT (k — постоянная Больцмана, T — абсолютная темп-ра); такая закономерность характерна для кумуленов, аценов и цианиновых красителей; б) ΔE

уменьшается довольно медленно для первых членов гомологич. ряда и далее стремится к пределу, как это наблюдается для полиенов, полиинов, поли-*n*-фениленов; в) увеличение N_π не приводит к заметному уменьшению ΔE , что характерно для поли-*m*-фениленов и ряда ангулярно-аннелированных ароматических углеводородов.

П. обладают специфич. физич. и химич. свойствами, резко отличающимися их от полимеров, у к-рых отсутствует делокализация π -электронов. В связи с этим целесообразно деление П. на 6 типов, отражающее зависимость их свойств от химич. структуры макромолекул и природы сопряжения в основных цепях (см. также табл. 1):

1. П. с π, π -электронным взаимодействием (π, π -сопряжение).

2. П. с взаимодействием π -электронов и неподеленных p -электронов (p, π -сопряжение). К этому типу принадлежат соединения, содержащие в цепи сопряжения гетероатомы N, O и S с неподеленными p -электронами.

3. П., характеризующиеся взаимодействием π -электронов кратных связей или ароматич. циклов с вакантными d -орбиталями атомов таких элементов, как Si, P, Ge, Sn, Fe и др. (π, d -сопряжение).

4. П., характеризующиеся взаимодействием p -электронов с вакантными d -орбиталями (p, d -сопряжение). В П. этого типа основная цепь содержит связи, образующиеся при взаимодействии p -электронов элементов 2-го периода периодич. системы с вакантными d -орбиталями элементов 3-го и более высоких периодов.

5. П., в к-рых реализуется взаимодействие π - и p -электронов с вакантными d -орбиталями (π, p, d -сопряжение). В молекулах полимеров этого типа содержатся гетероатомы с неподеленными p -электронами, кратные связи и такие элементы, как Fe, Cu.

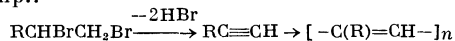
6. П., характеризующиеся взаимодействием π - или p -электронов с заряженными атомами, свободными спинами или p -электронными вакансиями цепи полисопряжения. В цепи полисопряжения таких П. содержатся поляризованные центры или стабилизированные карбониевые ионы, заряженные гетероатомы, свободные спины или свободные p -электронные вакансии.

Специфика реакций получения.

Структура макромолекул

П. могут быть получены полимеризацией (раскрытие тройных связей $C \equiv C$ и $C \equiv N$ или размыкание азотосодержащих ароматич. гетероциклов), поликонденсацией, а также полимераналогичными превращениями (см. табл. 1, а также *Лестничные полимеры, Ацетиленовые полимеры, Нитриловы полимеры, Полиазпорфины, Полифениленоксиды, Полифениленсульфиды, Полифосфазены, Ферроцена полимеры*).

Специфич. метод синтеза П. основан на т. наз. полисопряженных реакциях, в к-рых получение мономера и полимера не разделяют, а осуществляют одновременно, напр.:

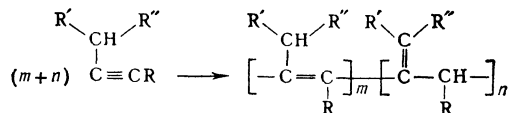


В большинстве случаев этим методом получают химически неоднородные полимерные продукты, т. к. в результате протекания побочных реакций образуются мономеры, олигомеры и полимеры, различающиеся по структуре и свойствам.

Изучение кинетики полимеризации ацетилена, фенилацетилена, циклогексилацетилена, пропаргилового спирта, ацетонитрила и пропионитрила указывает на мономолекулярный механизм обрыва и независимость мол. массы от темп-ры, концентрации инициатора и мощности дозы. Обрыв цепи при невысоких степенях полимеризации (мол. масса не превышает обычно 5—8 тыс.) характерен для всех синтезируемых П., независимо от их химич. природы и метода получения. Реакционноспособный центр непосредственно связан

с системой сопряжения, поэтому на его активность в реакции должны влиять все факторы, определяющие степень делокализации и подвижность π -электронов. Внутримолекулярное взаимодействие неспаренного электрона растущего макрорадикала (радикальная полимеризация), заряда макроиона (ионная полимеризация) или электронов концевой функциональной группы (поликонденсация) с π -электронами приводит в конечном итоге к инактивации реакционноспособного центра. Кроме того, при росте цепи сопряжения снижаются потенциалы ионизации и возрастает средство к электрону образующихся макромолекул (см. рисунок), что создает благоприятные условия для образования межмолекулярных π -комплексов. Такие ассоциаты более прочны, чем аналогичные комплексы мономерных гомологов, и, по-видимому, в значительной степени определяют специфику формирования и свойств П.

При нарушении непрерывности цепи сопряжения рост цепи может происходить практически без инактивации реакционноспособного центра. Напр., при полимеризации производных ацетилена, содержащих подвижные атомы водорода в α -положении к тройной связи, цепь сопряжения нарушается в результате изомеризации части звеньев макромолекулы:



В результате образуются высокомолекулярные слабоокрашенные продукты.

Термодинамич. возможность полимеризации определяется изменением изобарно-изотермич. потенциала системы (ΔZ):

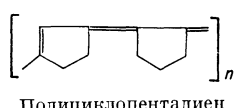
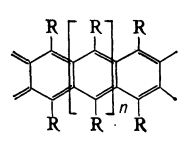
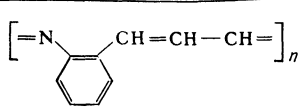
$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S$$

где ΔH и ΔS — изменение соответственно энтальпии и энтропии системы. При формировании П. уменьшение энтальпии определяется не только разностью теплот образования изолированных связей в полимере и мономере, к-рая вносит основной вклад в энтальпию полимеризации виниловых мономеров, но и существенным вкладом энергии сопряжения и межмолекулярного взаимодействия в конечном продукте (напр., тепловой эффект π -комплексобразования). Жесткость цепей П. обуславливает уменьшение энтропии полимеризации.

С развитием цепи полисопряжения, приводящим к уменьшению длины одинарных связей, возрастает взаимное отталкивание электронных оболочек атомов, составляющих основную цепь и боковые группы макромолекулы. При этом уменьшение энтальпии и энергии перехода π -электрона из основного в низшее возбужденное состояние становится все менее интенсивным и в конце концов достигает такого предела, когда дальнейшее развитие копланарной цепи сопряжения будет энергетически невыгодным. Вследствие этого сопряженные фрагменты макромолекул П. стремятся расположиться по отношению друг к другу под углом $0^\circ < \theta < 90^\circ$. Т. обр., длинные цепи сопряжения с копланарным расположением кратных связей термодинамически и кинетически невыгодны. Следовательно, макромолекулы П. не являются плоскими и для них возможны различные пространственные конформации, в к-рых обменное взаимодействие π -электронов уменьшается с увеличением угла θ . Поэтому длина цепи сопряжения, определенная физич. методами, соответствует плоской модели с меньшим числом π -связей, чем в сопряженном фрагменте макромолекулы П.

Для оценки длины цепи сопряжения введено понятие «эффективное сопряжение n_π », или «блок сопряжения», к-рое условно выражается числом копланарно расположенных сопряженных

Таблица 1. Методы синтеза, структура и систематика некоторых полимеров с системой сопряжения

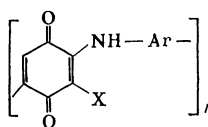
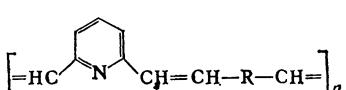
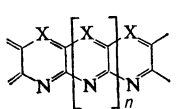
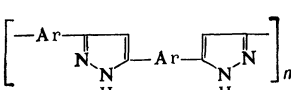
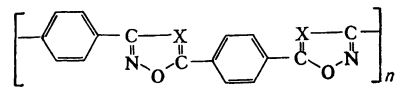
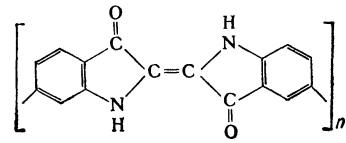
Шифр полимера	Общая ф-ла и название	Методы синтеза
Тип 1		
I	$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{C}=\text{C}- \\ \\ \text{R}' \end{array} \right]_n$ Поливинилены (полиены, полиметины)	Полимеризация ацетилена; по реакции Виттига из $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot 2\text{Br}^-$ и $\text{ОНС}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{СНО}$; галогенирование поливинилхлорида или поливинилбромида; отщепление воды или спирта от поливинилового спирта или его эфиров; отщепление уксусной к-ты от поливинилацетата; полимеризация монозамещенных ацетиленов; гомополиконденсация $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}$; полисопряженные реакции; полимеризация дизамещенных ацетиленов
II	$\left[-\text{C}\equiv\text{C}- \right]_n$ Полиацетилен	Дегидрополиконденсация ацетилена
III	$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}- \\ \\ \text{R} \end{array} \right]_n$ Поликумулен	Твердофазная полимеризация $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}$
IV	 Полициклопентадиен	Полимеризация циклопентадиена
V	$\left[-\text{Ar}- \right]_n$ Полиарилен	Дегидрополиконденсация ароматич. соединений; по реакции Фриделя—Крафтса; окислительное дегидрирование полициклогексена
VI	$\left[\begin{array}{c} \text{R} \qquad \qquad \qquad \text{R} \\ \qquad \qquad \qquad \\ (-\text{C}=\text{CH}-)_e - \text{Ar} - (-\text{CH}=\text{C}-)_m - \text{Ar}' - \end{array} \right]_n$ Полиарилвинилены	Взаимодействие соответствующих диалдегидов с бис-фосфониевыми солями (реакция Виттига) или с компонентами, содержащими активную метиленовую группу (реакция Кневенегеля)
VII	$\left[-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{C}- \right]_n$ Полиариленацетилены	Дегидрополиконденсация $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{CH}$
VIII	 Полиацены	Полимеризация $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}$
Тип 2		
IX	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ -\text{C}=\text{N}- \end{array} \right]_n$ Полибензонитрил	Полимеризация 2,4,6-трифенил-сим-триазина
X	$\left[-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}- \right]_n$ Полипиридин (линейный)	Полимеризация пиридина
XI	 Полихинолин (линейный)	Полимеризация хинолина

элементов структуры, имеющих электронный спектр поглощения или люминесценции, аналогичный по положению максимума спектру соответствующего полимерного гомолога. Величина n_π зависит от условий синтеза и мало изменяется с увеличением мол. массы полимергомологов. П. одинаковой химич. природы могут различаться пространственной структурой макромолекул. Поэтому для таких полимеров характерно проявление изомерии, обусловленной пространственным расположением фрагментов цепи полисопряжения (изомерия полисопряжения).

Следовательно, в отличие от полимеров, не содержащих блоков сопряжения, комплекс свойств П. определяется не только молекулярно-массовым распределением, но и строением и длиной блоков сопряжения, распределением их по длинам и характером фрагментов, разделяющих эти блоки. Конформационные превращения в П. сопровождаются изменением свойств самих макромолекул. Так, практически идентичные по мол. массе, составу и строению, но различающиеся по n_π полифенилвинилены (I, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{H}$), полученные термич. и каталитич. полимеризацией фенилацетилена, различаются по электронным спектрам поглощения, люминесценции и реакционной способности.

При формировании твердой фазы возможны как конформационные превращения, способствующие выводу сопряженных фрагментов макромолекулы из копланарности и тем самым уменьшению эффективного сопряжения, так и противоположные явления. Возникновению копланарных структур благоприятствует, как показано на примере полипропиоловой к-ты (I, $\text{R} = \text{COOH}$, $\text{R}' = \text{H}$), подавление диссоциации полярных групп и образование внутримолекулярных водородных и ионных связей. При создании условий, способствующих ассоциации, плотной упаковке и усилению межмолекулярного π -электронного обменного взаимодействия между блоками сопряжения (как в случае блоксополимеров, состоящих из жестких полисопряженных и гибких насыщенных фрагментов), комплекс присущих П. свойств (напр., парамагнетизм,

Продолжение табл. 1

Шифр полимера	Общая ф-ла и название	Методы синтеза
XII	$\left[\begin{array}{c} =N-N=C-R'-C= \\ \quad \\ R \quad R \end{array} \right]_n$ Полиазины	Поликонденсация дикарбонильных соединений с гидразином; разложение бис-дiazониевых солей
XIII	$\left[\begin{array}{c} =C-R'-C=N-R''-N= \\ \quad \\ R \quad R \end{array} \right]_n$ Полициффовы основания	Поликонденсация дикарбонильных соединений с диаминами
XIV	 Полиариленаминоквиноны	Дегидрополиконденсация ароматич. диаминов с хинонами; реакция ди- или тетрагалогенхинонов с ароматич. диаминами
XV	$\left[-Ar-N=N- \right]_n$ Полиазарилены	Дегидрополиконденсация ароматич. диаминов; разложение бис-diazониевых солей ароматич. аминов; азосочетание бис-diazониевых солей с фенолами и ароматич. аминами
XVI	 Поливинилпиридины	Поликонденсация 2,6-лутидина с ароматич. диальдегидами или диацетилом, гомополиконденсация 2-метил-6-пиридинальдегида
XVII	 Лестничный полипиридин (X = CH); парацаноген (X = N)	Окислительное дегидрирование лестничного полиакрилонитрила (X = CH); полимеризация CNCN или поликонденсация (CONH ₂) ₂ (X = N)
XVIII	 Полиариленпиразолы	Циклополиприсоединение бис-diazоалканов $N \equiv NCH^+ - Ar - CHN^+ \equiv N$ к диацетиленам $HC \equiv C - Ar - C \equiv CH$
XIX	 Полифениленизоксазолы (X = CH); полифениленоксадиазолы (X = N)	Циклополиприсоединение окисей динитрилов $\bar{O} \leftarrow N^+ \equiv C - \text{C}_6\text{H}_4 - C \equiv N^+ \rightarrow \bar{O}$ к <i>n</i> -диэтилбензолу (X = CH) или к терефталонитрилу (X = N)
XX	 Полииндиго	Дегидрополиконденсация дииндоксила

сдвиг максимума в электронных спектрах поглощения и люминесценции в длинноволновую область) проявляется в значительно большей степени.

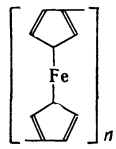
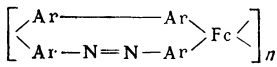
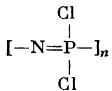
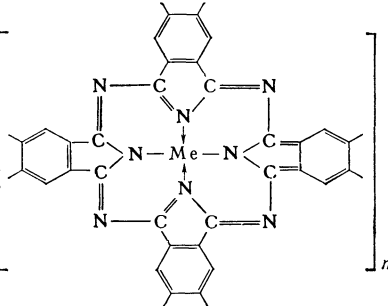
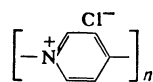
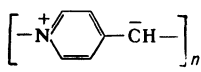
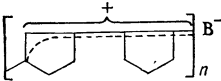
Физические свойства

Наиболее общее свойство П., отличающее их от полимеров, не содержащих блоков сопряжения, — наличие парамагнитных центров (ПМЦ). Спектр ЭПР таких полимеров обычно представляет собой узкий (ширина 0,5—15 редко до 50 эрстед) одиночный сигнал с *g*-фактором, близким к *g*-фактору свободного электрона (*g* ≈ 2,00). Концентрация неспаренных электронов составляет 10¹⁶—10²¹ спин/г, или 1 спин на 10—10⁶ молекул. Темперная зависимость интенсивности сигнала, как правило, соответствует закону Кюри (см. *Электронный парамагнитный резонанс, Полупроводники полимерные*). Форма линии, интенсивность и ширина сигнала могут зависеть от характера предварительной обработки образца, темп-ры измерения и наличия адсорбированных газов или др. добавок. Наиболее удовлетворительно объяснение основных особенностей парамагнетизма П. дают след. две гипотезы.

Одна из них, предложенная в результате исследования комплексов с переносом заряда, предполагает, что наблюдаемые ПМЦ представляют собой устойчивые ион-радикалы, возникающие при переносе электрона между макромолекулами с развитой системой л-сопряжения или при захвате заряда дефектами кристалла.

Согласно др. гипотезе, ПМЦ возникают вследствие локального распаривания л-связей в макромолекулах П. с наиболее длинными фрагментами полисопряжения. При этом принимается, что синглет-триплетный переход может осуществляться при тепловом возбуждении, а образующийся триплет способен превращаться в стабильный бирадикал. Возможность таких переходов обусловлена малым значением Δ*E* в ассоциированных фракциях полимергомологов с длинными цепями сопряжения, нарушением копланарности в таких системах и выигрышем энергии сопряжения при де-локализации распаренного спина по системе сопряжения. Взаимодействие ПМЦ с окружающими макромолекулами

Продолжение табл. 1

Шифр полимера	Общая ф-ла и название	Методы синтеза
Тип 3		
XXI	$[-\text{Эл}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-]_n$ Полиэлементовинилены	Полиприсоединение $\text{R}_2\text{ЭлН}_2$ к $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (Эл = Si, Ge, Sn)
XXII	 Полиферроцилен	Взаимодействие бром- и 1,1-дибромферроцена с медью; термич. распад полимеркурферроцена; реакция литийферроцена с CoCl_2
XXIII	 Полиазоариленферроцен	Реакция ферроцена (Fc) с бис-диазониевыми солями ароматич. диаминов
Тип 4		
XXIV	 Полифосфонитрилхлорид	Полимеризация фосфонитрилхлорида
Тип 5		
XXV	 Металлсодержащий полифталочанин	Полимеризация тетрацианбензола и др. тетрациансодержащих мономеров; $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Fe}$ (см. Координационные полимеры)
Тип 6		
XXVI	 Полипиридинийхлорид	Полимеризация 4-хлорпиридина
XXVII	 Полиил	Дегидрохлорирование поли-4-метилпиридинийхлорида
XXVIII	 Заряженный полимер IV	Взаимодействие полимера IV с сильными протонными н-тами и к-тами Льюиса

сопровождается явлениями, для которых предложено общее название «э ф ф е к т л о к а л ь н о й а к т и в а ц и и». Сущность этих явлений заключается в активирующем действии ПМЦ на реакционную способность и физико-химические свойства комплексующихся с ними диамагнитных молекул. Активирующее влияние ПМЦ проявляется в увеличении скорости низкотемпературного пиролиза ароматич. углеводородов и изменении состава продуктов реакции; в повышении реакционной способности полисопряженных систем по отношению к стабильным радикалам; при изомеризации непредельных соединений; в иницировании П. полимеризации электроноакцепторных соединений и их блоксополимеризации с соединениями, содержащими делокализованные π-электроны; в изменении ингибирующей активности полисопряженных систем в зависимости от длины цепи сопряжения и количества ПМЦ; в изменении ряда физич. и электр. характеристик (флуоресценции, времени спада фототока, электропроводности и др.).

С увеличением числа звеньев в цепи линейно-анелированных и *пери*-конденсированных ароматич. углеводородов с ненарушенной из-за вращения фрагментов вокруг одинарных связей симметрией молекул (напр., ацены, *n*-фенилены) возрастают темп-ры плавления и теплоты сублимации, уменьшается растворимость (табл. 2, 3). При отклонении ядер (*m*- и *o*-фенилены) и при введении объемных заместителей темп-ры плавления резко понижаются, повышается растворимость. Положение и интенсивность максимумов поглощения аценов и фениленов в электронных спектрах, обусловленные различиями между энергиями невозбужденного и возбужденного состояний, м. б. объяснены только эффектом сопряжения. В соответствии с изложенным выше, П., способные к образованию прочных межмолекулярных π-комплексов, являются обычно твердыми окрашенными соединениями с высокими темп-рами плавления, часто превышающими их темп-ры разложения, и плохой растворимостью; они ассоциированы в р-рах. Нарушение

расположения сопряженных циклов, наличие объемных боковых заместителей, обуславливающих стерические препятствия, отсутствие структурного порядка в цепи сопряжения нарушают закономерное уменьшение потенциалов ионизации и возрастание сродства к электрону с увеличением длины цепи сопряжения. В результате уменьшается плотность упаковки макромолекул П., они становятся менее термостабильными, но более растворимыми.

Таблица 2. Зависимость некоторых свойств углеводородов аценового ряда* от длины цепи сопряжения

Число циклов	Темп-ра плавления, °С	ΔH сублимации, кДж/(моль · К) [кал/(моль · °С)]	ΔS сублимации, Дж/(моль · К) [кал/(моль · °С)]	Темп-ра сублимации (при давлении 1,33 н/мм ² , или 10 ⁻² мм рт. ст.), °С	Растворимость в СНCl ₃
2	80	71,2 [17]	171,7 [41]	27	Легко 1,77 г в 100 мл
3	218	96,3 [23]	175,8 [42]	87	
4	357	117,2 [28]	161,3 [39]	186	Плохо Оч. плохо
5	388— —398	—	—	—	

* См. полимеры VIII в табл. 1 (R = H).

Таблица 3. Зависимость некоторых физических параметров и характера электронных спектров полиариленов от длины цепи сопряжения

Число циклов	Поли-п-фенилены			Растворимость в толуоле при 20 °С, г/л
	Темп-ра плавления, °С	λ _{макс} , нм	ε _{макс} · 10 ⁻³	
3	210	280,0	25,0	8,5
4	320	300,0	39,0	0,22
5	395	310,0	62,5	0,1
6	475	317,0	56,0	0,01
7	545	—	—	—

Число циклов	Поли-м-фенилены			Поли-о-фенилены	
	Темп-ра плавления, °С	λ _{макс} , нм	ε _{макс} · 10 ⁻³	Темп-ра плавления, °С	λ _{макс} , нм
3	85	251,5	44,0	57	233
4	85—86	247	61	118	Выражен не явно То же
5	112	249	79,5		
6	147—148	248	105	216—217 312—320	—
7	129—131	248	142		

Примечание. λ—длина волны; ε—интенсивность поглощения.

П. обладают высокоселективными каталитическими свойствами. Так, они инициируют полимеризацию электроноакцепторных мономеров, причем скорость реакции и степень превращения резко повышаются с увеличением содержания ПМЦ в полимере. Обнаружен также автокаталитический эффект, заключающийся в изменении скорости полимеризации при получении П. по мере накопления полимера или при введении в реакционную смесь заранее полученного полимера. Установлена каталитическая активность П. в реакциях разложения гидразина, перекиси водорода, закиси азота, муравьиной кислоты, окисления, гидрирования, дегидрирования, дегидратации и изомеризации спиртов и углеводородов и др. Обнаружена корреляция между каталитической активностью и парамагнитными свойствами П. (см. также *Полупроводники полимерные*).

Химические свойства

При галогенировании полиалкилвиниленов (I, R = H, n-C₃H₇, n-C₄H₉, R' = H; см. табл. 1) наряду с

присоединением галогена по двойным связям происходит замещение атомов водорода. Бромирование протекает труднее, чем хлорирование (это согласуется с меньшей электрофильностью брома). При бромировании интенсивнее происходит замещение. Хлорирование может сопровождаться частичной циклизацией полимера. Поливинилены с электроноакцепторными заместителями (I, R = COOH, COOR, Cl, R' = H), а также полифенилвинилены (I, R = C₆H₅, R' = H, C₆H₅) практически не галогенируются. Атомы галогена присоединяются по концам наиболее длинных блоков сопряжения, а также образуют с полимерами устойчивые в обычных условиях донорноакцепторные комплексы. Бромирование линейных и блок-лестничных полимеров на основе дифенилбутадина, содержащих звенья I (R = C₆H₅, R' = —C≡CC₆H₅) и VIII (R = C₆H₅), сопровождается внутримолекулярной циклизацией линейных участков с присоединением брома по концам образовавшихся лестничных фрагментов.

Скорость присоединения озона к полифенилвинилу (I, R = C₆H₅, R' = H) примерно на два порядка меньше, чем к его мономерным и высокомолекулярным аналогам с изолированными двойными связями. Это связано, по-видимому, с выигрышем энергии, достигаемым при сопряжении.

При нитровании I (R = C₆H₅, R' = H, C₆H₅) и полидифенилбутадина в звено каждого полимера вступают две нитрогруппы. В случае I (R = C₆H₅, R' = H) замещение протекает как в основной цепи, так и в боковых фенильных заместителях, в случае I (R = R' = C₆H₅) и полидифенилбутадина, не имеющих атомов водорода в основной цепи, — только в боковых группах. После нитрования сигнал ЭПР I (R = R' = C₆H₅) и полидифенилбутадина остается без изменения, а в спектрах ЭПР I (R = C₆H₅, R' = H) появляется сверхтонкая структура, обусловленная расщеплением неспаренных электронов на ядре ¹⁴N.

Поливинилены с электронодонорными заместителями (I, R = n-C₃H₇, n-C₄H₉, R' = H) гидрируются в более жестких условиях, чем каротин, образуя бесцветные насыщенные продукты. Поливинилены с электроноакцепторными заместителями (I, R = Cl, COOH, R' = H) практически не гидрируются. При гидрировании I (R = C₆H₅, R' = H) и полидифенилбутадина уменьшается концентрация ПМЦ и образуется смесь полностью гидрированных и исходных макромолекул.

Полимеры с сопряженными связями C=N (X—XIII, XVII) под действием таких нуклеофильных реагентов, как гидразин и фенилгидразин, разрушаются по связи C=N. Глубина гидразинолиза зависит от структуры полимера и условий процесса. Эта реакция может служить аналитическим методом установления структуры соответствующих П.

Специфическая особенность парамагнитных полиэлектролитов, способных к ионному и (или) электронному обмену, помимо их термической, химической, радиационной стойкости и электропроводности, заключается в том, что их обменная способность благодаря трансформирующему влиянию цепи полисопряжения в значительной степени зависит от состава и структуры основной цепи и боковых групп макромолекулы. В аценовом ряду (VIII, R = H) окислительный потенциал уменьшается с увеличением молекулярной массы и, следовательно, длины цепи сопряжения.

При введении электроноакцепторных SO₃H-групп в полиариленины полимер становится способным наряду с электронным катионному обмену, при этом увеличивается его окислительный потенциал. Более слабые кислотные свойства полипропиоловой кислоты (I, R = COOH, R' = H) с преимущественно транс-транс-конфигурацией боковой цепи (карбоксильные группы расположены по одну сторону боковой цепи), чем полипропиоловой кислоты с транс-ци-

соидной или *цис*-трансoidной конфигурацией (карбокисильные группы расположены по разные стороны цепи), объясняются возможной делокализацией заряда продиссоциировавших карбокисильных групп по цепи сопряжения и, следовательно, ослаблением влияния электростатич. поля на диссоциацию.

Реакционная способность П. по отношению к радикалам определяется не общим числом делокализованных π -электронов, а средним эффективным сопряжением, связанным с молекулярной и надмолекулярной структурами полимера, а также содержащимися в полимерах ПМЦ (эффект локальной активации). В реакциях П. с радикалами резко повышается роль полярного переходного состояния, реализующегося, вероятно, вследствие повышения электронодонорных свойств субстрата, активированного ПМЦ. В связи с этим П. могут служить ингибиторами деструкции ряда низкомолекулярных и полимерных соединений (не только линейных, но и пространственно-сетчатых). Регулируя состав, молекулярно-массовое распределение и содержание ПМЦ, можно изменять эффективность этих ингибиторов при умеренных и высоких температурах.

Растворимые в мономерах или олигомерах П. тормозят окислительную деструкцию при сравнительно высоких темп-рах и не препятствуют радикальной полимеризации при умеренных темп-рах (80—100 °C). Ингибирующую активность проявляют, по-видимому, П., возникающие в насыщенных высокомолекулярных соединениях в результате протекания реакций внутримолекулярного отщепления и циклизации, а также П., образующиеся в условиях ингибированного окисления из обычных антиоксидантов (напр., фенолов и аминов), содержащих подвижные атомы водорода. П. обладают повышенной абляционной стойкостью и являются ингибиторами абляционного разрушения.

Повышенная термостойкость — одно из характерных свойств П., обусловленное снижением внутренней энергии системы при образовании цепи полисопряжения. П., приведенные в табл. 1 (см. также *Лестничные полимеры, Полибензимидазолы, Полииндизалоны*) выдерживают без заметной деструкции нагревание в инертной атмосфере до 450—500 °C, на воздухе — до 300 °C. Своеобразие процессов термич. превращения П. заключается прежде всего в том, что кинетич. кривые, характеризующие зависимость потери массы во времени, достигают максимума при каждой данной темп-ре.

Такой ступенчатый характер кривых термодеструкции в широком темп-рном интервале связан, по-видимому, с протеканием конкурирующих реакций, обуславливающих, с одной стороны, рост цепи сопряжения в образующихся при деструкции полиароматич. структурах, а с другой — разрыв слабых связей. Последними, вероятнее всего, являются места стыков блоков сопряжения и связи боковых заместителей, не сопряженных с основной цепью. Первый процесс ответствен за повышение термодинамич. стабильности системы, второй — за образование летучих продуктов. При каждой заданной темп-ре реализуется состояние, в котором завершаются конкурирующие реакции, но накапливаются ПМЦ, способные катализировать дальнейшие превращения при повышении темп-ры.

На термич. и термоокислительную стабильность П. оказывают влияние характер основной цепи сопряжения, наличие разветвлений и тип заместителя. Незамещенные поливинилены с открытой цепью легко окисляются кислородом воздуха; при наличии алкильных и особенно арильных заместителей в основной цепи устойчивость поливиниленов к действию кислорода повышается. В зависимости от структуры полиеновой цепи кислород может присоединяться как в положение 1,4, так и 1,2.

Перспективы практического использования

Ввиду трудностей, связанных с получением растворимых или плавких достаточно высокомолекулярных П., резко ограничивается возможность их переработки в различные полимерные материалы и изделия. В связи с этим актуально решение следующих проблем: 1. Синтез полимеров и сополимеров с развитой системой сопряжения, содержащих боковые ответвления или объемные группы, препятствующие плотной упаковке макромолекул, а следовательно, образованию прочных ассоциатов и раннему обрыву цепи при формировании П. Сюда относится синтез растворимых и плавких полиариленов (полиантрацен, сополимеры бензола с нафталином и с *о*- и *п*-терфенилом, фенилированные полифенилены), полигетероциклич. соединений и др. 2. Получение П., содержащих электронообменные группы, при помощи к-рых можно осуществлять переход растворимой восстановленной формы в нерастворимую окисленную (полимеры с хинонными, индигонидными или индофениновыми группами в цепи сопряжения). 3. Синтез растворимых высокомолекулярных соединений цепной структуры с нарушенным сопряжением звеньев, способных при последующей обработке в результате внутримолекулярной циклизации превращаться в полимеры с сопряженными фрагментами (см., напр., *Лестничные полимеры*). 4. Синтез блок- и привитых сополимеров, макромолекулы к-рых включают фрагменты с многоцентровой и двухцентровой связью. Такие в-ва должны сочетать свойства участвующих в их образовании фрагментов.

П., содержащие хинонные, хинониминные, индигонидные и др. группы в цепи сопряжения (см. *Окислительно-восстановительные полимеры*), сочетают свойственную П. термостабильность и радиационную стойкость с электр. проводимостью и способностью к электронному обмену, что открывает новые возможности применения этих полимеров для дегидрирования и переноса протонов, моделирования действия биокатализаторов, аккумуляции электрич. энергии и др.

П. имеют различную окраску и м. б. использованы в самых разнообразных областях: как окрашенные пластмассы и аппреты, пигменты, сенсibilизаторы внутреннего фотоэффекта в высокоомных полупроводниках и фотографиях.

Ввиду низкой летучести и высокой термостабильности П. можно использовать в качестве антиоксидантов многих промышленных полимеров.

В электр., фотоэлектр. и оптич. характеристиках П. заложены потенциальные возможности создания материалов, к-рые могут найти широкое применение в различных областях энергетики и радиоэлектроники.

Лит.: Берлин А. А., Хим. пром-сть, № 5, 23 (375), № 6, 6 (444) (1960), № 12, 23 (881) (1962); его же, Высокомол. соед., А13, № 2, 276 (1971); Берлин А. А., Черкашин М. И., там же, А13, № 10, 2298 (1971); Вегип А. А., J. Macromol. Sci., А 5, № 7, 1187 (1971); Пеневский В. В., Усп. хим., 33, в. 10, 1232 (1964); Дулов А. А., там же, 35, № 10, 1853 (1966); Попов Е. М., Коган Г. А., там же, 37, в. 2, 256 (1968); Шусторович Е. М., Электронное строение полимерных молекул с крупными связями в основной цепи, М., 1967; Органические полупроводники, 2 изд., М., 1968; Богуславский Л. И., Ванников А. В., Органические полупроводники и биополимеры, М., 1968; Паушкин Я. М., Вишнякова Т. П., Лушин А. Ф., Низова С. А., Органические полимерные полупроводники, М., 1971; Химия полисопряженных систем, М., 1972. А. А. Берлин, М. Г. Чаусер.

ПОЛИМЕТАКРИЛАТЫ — см. *Метакрилатов полимеры*.

ПОЛИМЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА — см. *Метакриловой кислоты полимеры*.

ПОЛИМЕТАКРИЛОНИТРИЛ — см. *Метакрилонитрила полимеры*.

ПОЛИМЕТАКРОЛЕИН — см. *Метакролеина полимеры*.

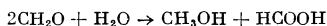
ПОЛИМЕТИЛБУТЕН — см. *3-Метилбутена-1 полимеры*.

ПОЛИМЕТИЛЕН — см. *Этилена полимеры*.

ПОЛИМЕТИЛЕНОКСИД, полиформальдегид [poly(methylene oxide), Polymethylenoxid, oxide de polyméthylène].

Мономеры

Формальдегид $\text{CH}_2=\text{O}$ (Ф.) — бесцветный газ с резким запахом. Нек-рые его свойства приведены в таблице. Ф. хорошо растворим в воде и спиртах, в к-рых присутствует соответственно в виде моно- и полимергидратов $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ и гемиформалья $\text{RO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$. Доля свободного Ф. в р-ре весьма низка; константа равновесия в водном р-ре при 0°C составляет 10^{-4} . Теплота растворения в воде и спиртах ок. 63 кдж/моль (ок. 15 ккал/моль). Газообразный Ф. плохо растворим в большинстве органич. растворителей; при комнатной темп-ре образует истинные р-ры в ароматич. углеводородах [концентрация ок. 1 кмоль/м^3 (моль/л)], циклогексане, тетрагидрофуране и др. Жидкий мономерный Ф. при темп-ре ниже -19°C хорошо смешивается с ароматич. углеводородами, эфирами, нек-рыми галогенпроизводными углеводородами. Ф. самопроизвольно полимеризуется при хранении; следы влаги, спиртов, к-т и др. полярных соединений ускоряют этот процесс. Тщательно очищенный от этих примесей жидкий Ф. или его р-р удается сохранять при -80°C в течение лишь нескольких дней. Газообразный Ф. не полимеризуется при темп-рах выше 119°C (давление $101,3 \text{ кн/м}^2$, или 760 мм рт. ст.); выше этой темп-ры интенсивно протекает реакция Канинциаро:



Поэтому в технике Ф. используют непосредственно после получения. Трубопроводы, арматуру и все устройства, соприкасающиеся с Ф., нагревают до $100-120^\circ\text{C}$ для предотвращения образования на их поверхности твердого полимера. Ф. самовоспламеняется в смесях с воздухом при темп-ре порядка 250°C . Он обладает сильным слезоточивым действием; предельно допустимая концентрация в воздухе 5 мг/м^3 .

Основной способ получения Ф. в пром-сти — окисление метанола кислородом воздуха в присутствии различных катализаторов. Так, в присутствии серебряного или медного катализатора образуется парогазовая смесь, содержащая Ф., метанол, воду, водород, окись углерода и др. Ф. и метанол поглощают из этой смеси в скрубберах, орошаемых водой. Товарным продуктом является формалин — водный р-р Ф. Технич. формалин содержит 37% (по массе) Ф. и 4—12% метанола, к-рый служит стабилизатором. В нек-рых случаях метанол специально вводят в формалин. При охлаждении ниже 10°C из формалина выпадают твердые низкомолекулярные полимергидраты.

При использовании в качестве катализаторов окисей железа и молибдена получают формалин, практически не содержащий метанола. Устойчивость такого формалина сильно зависит от концентрации Ф. и темп-ры. Конц. р-ры формалина (выше 40% Ф.) устойчивы только при темп-рах выше 50°C . Формалин кипит при 102°C (давление 101 кн/м^2 , или 760 мм рт. ст.); при этом происходит разложение гидратов и выделяется свободный Ф. и вода. При перегонке формалина в вакууме формальдегидом обогащается кубовый остаток, при перегонке под давлением — дистиллят. Ф. выделяют из конц. р-ра формалина (50—55% Ф.), не содержащего метанола, одноступенчатой или двухступенчатой парциальной конденсацией; выход Ф. 25—30% от его содержания в формалине. Выделенный таким образом Ф. содержит ок. 1,5% воды.

Ф. получают также пиролизом твердых низкомолекулярных полимеров Ф. (см. ниже) — параформа,

триоксана или α -полиоксиметилена; этим методом получается более чистый мономер. При нагревании до $150-180^\circ\text{C}$ эти полимеры практически полностью разлагаются на мономерный Ф., содержание воды в к-ром 0,5—1,0%.

Для получения высокомолекулярного пластичного полиформальдегида необходимо, чтобы содержание примесей (H_2O , CH_3OH , НСООН и др.) в мономере не превышало 0,05—0,10%. Ф. очищают частичной полимеризацией его при низких темп-рах (ниже 0°C) на твердой поверхности, сорбентах (напр., цеолитах или катионитах) или парциальной конденсацией примесей в специальных растворителях (гемиформальях).

Триоксан $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{O}-\text{CH}_2 \end{array} \text{O}$ — бесцветное кристаллич.

вещество с характерным запахом; нек-рые свойства его приведены в таблице. С водой триоксан образует азеотропную смесь, кипящую при 91°C (содержание триоксана 70%); хорошо растворим во многих органич. соединениях и сам используется как растворитель. Дипольный момент в бензоле $2,18D$ ($1D = 3,33364 \times 10^{-30} \text{ к.м.}$); диэлектрич. проницаемость 3,2 (20°C) и 8,0 (70°C). Триоксан устойчив во всех агрегатных состояниях, а также к действию щелочей; гидролизуетс под действием минеральных к-т. Триоксан, содержащий менее 1% воды, спонтанно полимеризуется при плавлении и кристаллизации. Ингибиторы полимеризации — амины.

Свойства формальдегида и триоксана

Свойства	Формальдегид	Триоксан
Плотность, г/см^3	0,8153 (-20°C)	1,17 (63°C)
Темп-ра, $^\circ\text{C}$		
плавления	-118	61—62
кипения	-19	114—115
Теплота, кдж/моль (ккал/моль)		
плавления	—	14,6 (3,43)
испарения	23,3 (5,57)	41 (9,8)
полимеризации*	69,9 (16,7)	62,93 (15,03)
сгорания	561,4 (134,1)	1520 (362,7)
Пределы взрывоопасных концентраций в смесях с воздухом, % (по объему)	7—72	3,6—28,7

* При полимеризации газообразного мономера с образованием кристаллич. полимера.

Триоксан получают нагреванием 50—55%-ного р-ра формалина, не содержащего метанола, с 2% (по массе) H_2SO_4 . При 100°C равновесное содержание триоксана в реакционной массе не более 6%. Процесс проводят в кубе ректификационной колонны, из верхней части к-рой отбирают дистиллят, по составу близкий к азеотропу триоксан — вода. Триоксан выделяют экстракцией бензолом, хлороформом и др. растворителями или кристаллизацией при 0°C . Для получения высокомолекулярного полиформальдегида используют триоксан, содержащий менее 0,01% H_2O , CH_3OH , НСООН и др. примесей. Очищают триоксан ректификацией с последующей перегонкой над твердой щелочью.

Тетраоксан $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O} \begin{array}{c} | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{O} \end{array}$ — бесцветное кристаллич.

вещество; темп-ра плавления 112°C ; легко возгоняется. Свойства мало изучены. М. б. использован для получения высокомолекулярного П.

Гомополимеры

Полиметиленоксиды (П.) — линейные полимеры полиацетальной структуры $[-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$; кристаллич. вещества белого цвета со слабым запахом Ф.

Низкомолекулярные П. — параформ (степень полимеризации 8—12; содержание Ф. 90—96%, остальное — вода) и т. наз. α -полиоксиметилен (степень полимеризации ок. 100; содержание Ф. 99,5%). Оба продукта плавятся с разложением соответственно в интервалах 120—150 и 170—180 °С; степень кристалличности близка к 100%. При растворении в воде оба полимера разлагаются и гидролизуются (параформ — при нагревании, α -полиоксиметилен — при кипячении с добавкой щелочи). Полимеры легко разлагаются также при нагревании. К-ты и щелочи ускоряют разложение. Эти полимеры используют обычно в качестве источника Ф. в органич. синтезе и при произ-ве различных полимеров на основе формальдегида.

Параформ получают в технике концентрированием формалина под вакуумом до образования твердого остатка в кубе. Полученный продукт размалывают и высушивают. α -Полиоксиметилен синтезируют действием щелочи на конц. р-ры Ф., не содержащие метанола. Твердый продукт отделяют от формалина, промывают водой для удаления щелочи и высушивают под вакуумом.

Высокомолекулярный П. Свойства. П. высокой мол. массы (степень полимеризации выше 1000) — термопласт. Основная кристаллич. модификация — гексагональная. Постоянные решетки: $a = 0,446$ нм (4,46 Å), $c = 1,73$ нм (17,3 Å). В определенных условиях можно получить орторомбич. модификацию, однако она метастабильна и переходит в гексагональную выше 60 °С. Степень кристалличности П. 70—100% в зависимости от метода получения. Нек-рые свойства высокомолекулярного П. приведены ниже:

Плотность при 25 °С, г/см ³	1,43
Темп-ра, °С	
плавления	173—180
стеклования	—60
Теплота плавления, кДж/моль (ккал/моль)	7,45 (1,78)
Уд. теплоемкость, кДж/(кг·К) [кал/(г·°С)]	1,47 (0,35)
Темп-рный коэфф. линейного расширения, °С ⁻¹	81·10 ⁻⁶
Теплопроводность, Вт/(м·К) [ккал/(м·ч·°С)]	0,23 (0,2)
Прочность, Мн/м ² (кгс/см ²)	
при растяжении	68—71
при сжатии (10%)	(680—710)
при изгибе	110—130
при изгибе	(1100—1300)
при изгибе	100—120
при изгибе	(1000—1200)
Модуль упругости, Гн/м ² (кгс/см ²)	
при растяжении	2,9 (29·10 ³)
при изгибе	3,5 (35·10 ³)
Ударная вязкость, кДж/м ² , или кгс·см/см ²	
без надреза	90—120
с надрезом	7—12
Относительное удлинение, %	15—45
Твердость по Бринеллю, Мн/м ² (кгс/мм ²)	150—180
	(15—18)
Теплостойкость по Вика, °С	167
Деформационная теплостойкость при нагружении 1,85 Мн/м ² , или 18,5 кгс/см ² , °С	110
Диэлектрич. проницаемость при 100 гц—100 кгц	3,7—3,8
Тангенс угла диэлектрич. потерь	0,004
Уд. электрич. сопротивление	
объемное, Том·м (ом·см)	6 (6·10 ¹⁴)
поверхностное, Том (ом)	2000 (2·10 ¹⁵)
Водопоглощение за 24 ч, %	0,2

Практич. ценность представляет П. с молекулярно-массовым распределением (\bar{M}_w/\bar{M}_n), близким к 2, и $\bar{M}_n = (30—80) \cdot 10^3$. С повышением средней степени полимеризации увеличиваются прочность и эластичность П., однако текучесть расплавленного материала резко понижается. Чем шире молекулярно-массовое распределение, тем ниже текучесть и выше хрупкость полимера.

Вязкость р-ра П. измеряют при 150 °С в N,N-диметилформамиде, а также при 90—100 °С в *n*-хлорфеноле или смеси (3 : 1) тетрахлорэтана с фенолом (концентрация р-ра П. 0,5%). Обычно для предотвращения раз-

ложения полимера при нагревании р-р стабилизируют добавкой 2% дифениламина или α -пинена. Для П. с \bar{M}_n , указанным выше, характеристич. вязкость $[\eta]$, определенная в диметилформамиде, составляет 0,5—0,7 дл/г; $[\eta]$, определенная в двух др. указанных выше растворителях, приблизительно в 2 раза больше. Зависимость между \bar{M}_n и $[\eta]$ (в дл/г) р-ра П. в смеси тетрахлорэтана с фенолом выражается ур-нием: $[\eta] = 2,754 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n^{0,80}$.

При темп-рах ниже 60 °С П. растворяется только в гексафторацетонгидрате или гексафторацетоноксиме; выше 100 °С П. ограниченно растворим в фенолах, ароматич. аминах, бензиловом спирте, метилэтилендиацетате и др. Ниже 60 °С П. незначительно набухает (менее 3% по массе) практически во всех нейтральных органич. веществах. При постоянной эксплуатации П. в воде набухание составляет ок. 1%. Проницаемость пленки из П. для водяного пара такая же, как и у пленки из полистирола и полиметилметакрилата и в 10 раз больше, чем у пленки из полиэтилена. Проницаемость П. для органич. жидкостей и газообразных углеводородов исключительно низка; воздухопроницаемость пленки П. в 100 раз ниже, чем полиэтиленовой (см. *Полиэтиленовые пленки*).

П. не стоек к действию минеральных к-т и НСООН. Устойчивость к действию щелочей определяется природой концевых групп в макромолекулах (ацетальные связи не гидролизуются под действием оснований). П. горюч (сгорает практически без остатка), не токсичен.

Независимо от метода получения большинство макромолекул П. содержит концевые группы ОН вследствие протекания при полимеризации передачи цепи на молекулы воды. Такой П. имеет низкую термич. стабильность: при нагревании в вакууме или инертной атмосфере до 100 °С он деполимеризуется с выделением газообразного Ф. При темп-ре плавления П. скорость разложения его на воздухе достигает 1% в 1 мин и более. Поэтому перед переработкой П. подвергают стабилизации, «блокируя» концевые группы ОН. Наибольший практич. интерес представляет ацетилирование П. искусным ангидридом в присутствии катализатора основного характера (напр., шпринина, ацетата натрия). Реакцию проводят в чистом ангидриде или инертном растворителе при 140—150 °С в течение 1—2 ч. Выход П. с «блокированными» (ацетильными) концевыми группами 90—95%. Модифицировать концевые группы ОН можно также ангидридами и хлорангидридами карбоновых к-т, спиртами, ацетальдами, ортоэфирами, эпокси соединениями и др. Однако большинство этих реакций происходит в кислой среде, что приводит к значительным потерям П. вследствие деструкции.

«Блокированный» П. устойчив при нагревании до 250 °С только в отсутствие кислорода; его можно перерабатывать литьем под давлением и экструзией в темп-рном интервале 190—240 °С, если расплав П. обладает хорошими реологич. свойствами. На воздухе такой П. подвергается термоокислительной деструкции при темп-рах выше 160 °С с выделением газообразного Ф. и уменьшением мол. массы. В *вязкотекучем состоянии* (190—240 °С) скорость разложения составляет 0,2—0,5% в 1 мин, в результате чего переработка «блокированного» П. на обычных литьевых машинах оказывается невозможной. Чтобы замедлить термоокислительную деструкцию, в «блокированный» П. вводят специальные стабилизирующие добавки для увеличения индукционного периода разложения в условиях переработки до 40—60 мин. Стабилизирующие композиции содержат антиоксидант, акцептор газообразного Ф. и акцептор НСООН. Антиоксидантами служат ароматич. амины и фенолы (напр., ди- β -нафтил-*n*-фенилендиамин, дифениламин, алкилзамещенные метиленбисфенолы), акцепто-

рами Ф. — вещества, содержащие амидные группы (напр., полиамиды, дициандиамид).

П. характеризуется высокой усталостной прочностью к динамич. знакопеременным нагрузкам (по этому показателю П. превосходит др. термопласты, в частности поликарбонат, хотя уступает ему по прочности к однократным нагрузкам), стабильностью размеров и низкой ползучестью при повышенных темп-рах, сохранением достаточно высокой прочности и жесткости при темп-рах ок. 100 °С, высокой износостойкостью (уступает только полиамидам), хорошими фрикционными свойствами.

Получение. Существуют три принципиально возможных способа получения П.: 1) анионная или катионная полимеризация безводного мономерного Ф.; 2) катионная полимеризация с раскрытием цикла циклич. олигомеров Ф. — триоксана или тетраоксана; 3) полимеризация водных или спиртовых р-ров Ф.

При получении полимера из Ф. очищенный газообразный мономер непосредственно после выделения по обогреваемым трубопроводам поступает в реактор, в к-ром энергично перемешивается инертная реакционная среда (бензин, циклогексан, толуол или др.), содержащая обычно анионный катализатор (напр., амины, фосфины, соли к-т жирного ряда или др.), к-рый менее чувствителен к примесям, чем катионный. Процесс проводят в изотермич. условиях (20—60 °С); тепло реакции отводят через рубашку реактора. Для регулирования мол. массы в газообразный Ф. или непосредственно в жидкую фазу вводят регуляторы роста цепи (воду, спирты, к-ты). Полимер нерастворим в реакционной среде и выпадает в виде кристаллич. мелкодисперсного порошка, к-рый отделяют или ацетилируют непосредственно (в виде суспензии) в реакционной среде. Для этого в реактор добавляют уксусный ангидрид, катализатор и суспензию нагревают до кипения. Продукт выделяют, высушивают под вакуумом, вводят в него стабилизаторы и др. добавки и гранулируют. П. легко окрашивается в расплаве в различные цвета.

При получении П. из триоксана полимеризацию можно проводить в газовой (выше 115 °С, жидкой и твердой (ниже 62 °С) фазах или р-ре в присутствии катионных катализаторов (напр., комплексов BF_3 , карбониевых солей), а также при облучении γ -лучами (при твердофазной полимеризации). В зависимости от способа полимеризации продукт получают в виде порошка или блока. По свойствам он идентичен продукту полимеризации газообразного Ф., однако из-за нек-рых различий в морфологии кристаллич. структуры гетерогенное ацетилирование такого П. невозможно. Поэтому полимер растворяют в чистом уксусном ангидриде или в его смеси с растворителем (напр., метиледацетатом или диметилформамидом) при 150 °С, затем высаждают и обрабатывают, как описано выше.

При получении П. полимеризацией Ф. в водных или спиртовых р-рах реакцию проводят в равновесных условиях (т. е. в условиях, исключающих образование низкомолекулярных твердых полимеров); скорость образования высокомолекулярного П. очень низка. Степень кристалличности продукта 100%. Реакция протекает по механизму ступенчатой полимеризации. При использовании специальных каталитич. систем образуется орторомбич. П., к-рый подвергают этерификации.

Переработка. П. перерабатывают на обычных литьевых машинах, а также на экструдерах с предпластикацией материала. Соотношение длина шнека: диаметр в экструдерах должно быть не менее 20 : 1. Контроль за темп-рой расплавленного материала должен быть очень точным, чтобы избежать перегрева и разложения П. Нежелательно оставлять П. в расплавленном состоянии более 20—30 мин, т. к. может начаться разложение материала. Для очистки машин до и после переработки П. используют полиэтилен.

Так как П. обладает высокой текучестью расплава, при литье под давлением применяют самозапирающиеся сопла или сопла малых сечений (см. *Литьевые машины*). П. быстро кристаллизуется, поэтому *литьевые формы* нагревают в зависимости от толщины и формы изделий до 60—80 °С. Газообразный Ф. обладает очень резким запахом даже при минимальных неопасных концентрациях, поэтому при переработке П. машины оборудуют вытяжной вентиляцией, а изделия, вынутые из формы, охлаждают в воде.

Применение. Более 90% П. используют для замены цветных металлов и сплавов в машиностроении, автомобилестроении и др. областях пром-сти. Экономич. эффект при замене металлич. литья достигается благодаря тому, что для изделий из пластика не требуется многостадийная станочная обработка. Т. обр., хотя стоимость П., даже с учетом низкой плотности, значительно выше, чем цветных металлов, стоимость изделий из него ниже. Кроме того, во многих случаях срок службы изделий из П. больше, т. к. они не корродируют. Литьем из П. изготовляют втулки, зубчатые колеса, шестерни, пружины, рукоятки, корпуса приборов, детали переключателей, краны, масло- и бензопроводы, арматуру для водопроводов и т. д. Детали из П., работающие при переменных нагрузках в условиях постоянной влажности при повышенных темп-рах (до 100 °С), обладают лучшими эксплуатационными свойствами, чем детали из полиамидов, фенопластов и др. конструкционных пластмасс. В США в полупромышленном масштабе организовано производство волокон (для рыболовных сетей и технич. назначения — см. *Полиформальдегидные волокна*), труб и контейнеров для аэрозолей.

Промышленный выпуск ацетилированных гомополимеров Ф. (д е л ь р и н а) был организован впервые в США в 1960.

Сополимеры

Ацетилированный П. по стабильности в условиях переработки уступает др. термопластам, что затрудняет его применение. Лучшее стабилизирующее влияние на П. при повышенных темп-рах оказывает введение небольших количеств сомономеров, содержащих связи С — С (напр., олефинов, циклич. эфиров и ацеталей). При статистич. распределении сомономера в макромолекулах П. разрыв ацетальной связи (под действием кислорода или к-т) приводит к деполимеризации не всей макромолекулы, как в случае гомополимера, а только участка цепи, заключенного между двумя связями С — С. Статистич. распределение звеньев сомономера достигается в результате протекания при сополимеризации *передачи цепи* с разрывом на полимер. При этом доля термически неустойчивых концевых фрагментов макромолекул, имеющих структуру $\sim(\text{OCH}_2\text{—})_n\text{OH}$, обратно пропорциональна количеству введенного сомономера.

В результате введения сомономера кристаллич. структура П. нарушается и, следовательно, снижаются темп-ра плавления, жесткость и твердость. Одновременно возрастают эластичность, прочность к ударным нагрузкам, текучесть. Т. обр., изменяя количество сомономера, можно варьировать свойства сополимера в широких пределах. Чтобы получить материал, близкий по механич. свойствам к гомополимеру, но превосходящий его по стабильности в условиях переработки, целесообразно вводить не более 2,5—3,0% сомономера от массы П.

Свойства сополимера практически не зависят от химич. природы сомономера. Модуль упругости при растяжении, твердость, теплоустойчивость по Вика, темп-ра деформационной теплостойкости таких сополимеров лишь на 10—15% ниже, чем у гомополимера. Однако вследствие повышения стабильности в условиях пере-

работки и улучшения реологич. свойств это различие в свойствах практически полностью нивелируется при переработке на типовом оборудовании, и в большинстве случаев гомополимер вытесняется сополимером. Плотность сополимера 1,41 г/см³; температура плавления 164—168 °С; ударная вязкость 120—140 кдж/м², или кэс-см/см². По фрикционным и электр. свойствам сополимер не отличается от гомополимера. Сополимер более стоек к действию щелочей, солей, органич. к-т. Сильные минеральные к-ты его разлагают.

Сополимер получают катионной сополимеризацией Ф. или триоксана с окисью этилена, 1,3-диоксоланом и др. сомономерами. Наибольшее значение приобрела сополимеризация триоксана вследствие экономич. и технологич. преимуществ. При этом сополимеризацию проводят в р-ре или расплаве. В последнем случае используют реактор шнекового типа. Сомономер перемешивают с триоксаном, после чего вводят катализатор (напр., комплексы BF₃, SnCl₄, SbF₅). Реакцию проводят в изотермич. условиях. Тепловой эффект при полимеризации жидкого триоксана всего ок. 8,4 кдж/моль (ок. 2 ккал/моль). Продукт отделяют от непрореагировавшего триоксана (к-рый возвращают в цикл) и катализатора. Сополимер содержит 5—10% (по массе) концевых нестабильных сегментов, к-рые разлагают термообработкой в экструдере под вакуумом. Сополимер стабилизируют и перерабатывают так же, как гомополимер; по внешнему виду оба продукта одинаковы и одинаково также их применение (см. выше).

Анализ тенденций развития производства и потребления сополимера показывает, что этот материал обладает значительными потенциальными возможностями. Дешевое сырье, получаемое в больших масштабах из природного газа, и ценные свойства материала создают предпосылки для дальнейшего развития произ-ва: Массовое использование сополимера в промышленности пока ограничено из-за относительно высокой цены на материал и некоторых трудностей переработки.

В 1962 в США и ФРГ было впервые совместно организовано производство сополимера триоксана с 2,5% окиси этилена (фирменные марки соответственно целкон и хостаформ С). По свойствам этот сополимер аналогичен дельрину.

Общий выпуск П. в 1972 составил 120 тыс. т.

Лит.: Уокер Дж., Формальдегид, [пер. с англ.], М., 1957; Ениколюпан Н. С., Вольфсон С. А., Химия и технология полиформальдегида, М., 1968. С. А. Вольфсон.

ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ — см. Метилметакрилата полимеры.

ПОЛИМЕТИЛПЕНТЕН — см. 4-Метилпентена-1 полимеры.

ПОЛИ-α-МЕТИЛСТИРОЛ — см. Стирола производных полимеры.

ПОЛИМОРФИЗМ полимерсв (polymorphism, Polymorphie, polymorphisme) — существование вещества в разных кристаллич. формах (полиморфных модификациях). П. свойствен большинству кристаллизующихся полимеров. Следует различать две категории П., одна из к-рых связана с неизменностью конформации макромолекул в различных кристаллич. модификациях данного полимера (полиморфизм упаковки), а другая — с возможным изменением конформации при полиморфном переходе (конформационный полиморфизм). К особому случаю П. можно отнести существование т. наз. газокристаллич. состояния полимеров, вызванное вращением макромолекул вокруг их длинной оси и возможным смещением в плоскости, перпендикулярной макромолекулярным осям, при сохранении взаимной параллельности цепей. К полиморфным модификациям первой категории можно отнести известные кристаллические формы полиэтилена, изотактического полипропилена, поли-

лиамидов, 1-замещенных 1,4-транс-полибутенов и др. Конформационный П. характерен для кристаллических полимеров, макромолекулы которых обладают сравнительно большой конформационной свободой. К подобным полимерам можно отнести полиметилоксид, полибутен-1, политетрафторэтилен, синдиотактический полипропилен.

В идеальном случае каждая полиморфная модификация должна быть стабильна во вполне определенной области темп-р и давлений, где все др. возможные кристаллич. формы данного вещества неустойчивы (метастабильны). Переход из одной модификации в другую м. б. обратимым (энантиотропным) или необратимым (монотропным). Переход неустойчивой модификации в устойчивую монотропен.

Теория устойчивости кристалла позволяет предсказать теоретически, какая из возможных модификаций полимера наиболее устойчива в данных условиях. Стабильная модификация должна соответствовать минимуму свободной энергии кристалла F , к-рая складывается из внутренней энергии кристалла U , зависящей от плотности упаковки молекул, энтропии S , возрастающей с увеличением симметрии кристаллической решетки, и $E_{\text{кол}}$ — свободной энергии колебания:

$$F = U + E_{\text{кол}} - TS$$

Метастабильные модификации должны обладать либо меньшей плотностью упаковки, либо низкой симметрией, либо тем и другим.

При понижении темп-ры роль колебаний и энтропийного фактора в установлении равновесия в решетке снижается. При $T = 0$ К равновесная структура кристалла определяется минимумом потенциальной энергии решетки (с точностью до величины эффектов нулевых колебаний, влияние к-рых на установление равновесной структуры кристалла, состоящего из больших молекул, незначительно). Структура кристалла, отвечающая минимуму его потенциальной энергии, должна с большой точностью совпадать со структурой его, соответствующей абсолютному нулю темп-р. Внутреннюю энергию кристаллич. вещества можно рассчитать, используя известные потенциальные функции вида

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} - \frac{A}{r_{ij}^6} + B \exp(-\alpha r_{ij}) + E_{\text{эл}}$$

где r_{ij} — расстояние между i -м и j -м атомами взаимодействующих полимерных молекул; A , B , α — эмпирич. константы; $E_{\text{эл}}$ — энергия электростатич. взаимодействия. В общем случае внутренняя энергия кристалла зависит от симметрии и параметров кристаллич. решетки, ориентации макромолекул и их конформации, в свою очередь определяющих r_{ij} в вышеприведенной ф-ле.

Для выяснения структуры кристалла при абсолютном нуле темп-р следует найти минимум U по всем параметрам. В случае П. упаковки внутренняя энергия кристалла является функцией параметров решетки и ориентации молекул. Если макромолекула обладает большой конформационной свободой (конформационный П.), поле кристалла может деформировать ее. В этом случае энергия кристалла — функция также параметров макромолекулы, характеризующих ее конформацию (внутренние углы вращения вокруг одинарных связей, валентные углы).

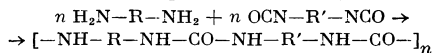
Лит.: Уразовский С. С., Молекулярный полиморфизм, Киев, 1956; Kitajgorodskij A. I., Acta Crystallographica, 18, pt 4, 585 (1965); Соггадин Р., Avtalybile G., European Polymer J., 4, № 3, 385 (1968); Теоретические аспекты конформаций макромолекул, под ред. А. И. Китаргородского (Итоги науки. Высокомолекулярные соединения), М., 1970. И. О. Умарова.

ПОЛИМОЧЕВИНЫ, поликарбамиды, полиамиды угольной кислоты (polyureas, Polyharnstoffe, polyurées), — гетероцепные линейные по-

лимеры, макромолекулы к-рых содержат в основной цепи мочевиные группы $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$.

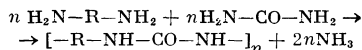
Получение. В основе важнейших методов получения П. лежит в основном поликонденсация диаминов с соединениями различных классов.

1. Взаимодействие диаминов с диизоцианатами в р-ре или на границе раздела двух фаз:



Реакция протекает со значительной скоростью даже при комнатной темп-ре. Для получения П. с высокой мол. массой процесс проводят при постепенном повышении темп-ры до темп-ры кипения растворителя (ацетон, бензол, хлорбензол, третичные спирты, тетрагидрофуран и др.), иногда в присутствии катализаторов (третичные амины, металлоорганич. соединения, вода). Для проведения реакции на границе раздела фаз диамин или его хлористоводородную соль растворяют в воде, а диизоцианат — в органич. растворителе. Процесс подчиняется всем закономерностям межфазной поликонденсации.

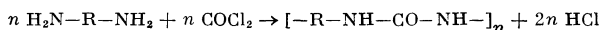
2. Поликонденсация диаминов с мочевиной или ее производными в р-ре:



Реагенты нагревают 10—25 ч при 150—250 °С в крезоле, феноле или воде при атмосферном давлении или в вакууме. Осуществление этого способа синтеза П. осложняется неустойчивостью мочевины при высоких темп-рах. Однако разложения мочевины можно избежать, если повышать темп-ру реакции постепенно. При этом вначале образуются более термостойкие, чем мочевина, олигомеры, к-рые затем вступают в дальнейшую поликонденсацию. Такой процесс осуществлен в Японии в промышленном масштабе для получения П. из нонаметиленадиамина и мочевины 1.

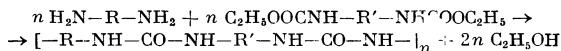
Реакция диаминов с производными мочевины (солями циановой к-ты) приводит к образованию димочевин, к-рые при взаимодействии с дополнительным количеством диамина образуют П. Аналогично мочевине во взаимодействии с диаминами вступает тиомочевина.

3. Поликонденсация диаминов с фосгеном в р-ре или на границе раздела двух фаз (жидкость — жидкость или жидкость — газ):



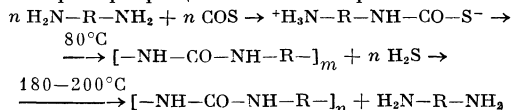
При проведении реакции в органич. растворителе (тетрагидрофуран, хлорированные углеводороды и др.) выделяющийся HCl м. б. связан щелочами или третичными аминами. Для осуществления межфазной поликонденсации водно-щелочной р-р диамина сливают с р-ром фосгена в органич. растворителе, не смешивающемся с водой.

4. Поликонденсация диаминов с диуретанами в р-ре при 200—250 °С:



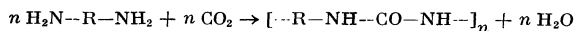
В качестве растворителей применяют фенол, крезол, о-оксидифенил.

5. Взаимодействие диаминов с сероокисью углерода в вакууме. При взаимодействии диамина с сероокисью углерода в растворителе (толуол, бутанол, гликоли и др.) образуется соль тиокарбамата, к-рая при повышении темп-ры превращается в полимер:

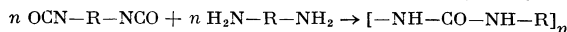
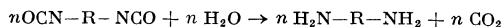


где $m > n$.

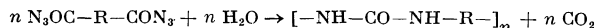
6. Поликонденсация диаминов с двуокисью углерода при 100—350 °С и давлении 10 $\text{Мн}/\text{м}^2$ (100 $\text{кгс}/\text{см}^2$):



7. Поликонденсация диизоцианатов с водой с последующим взаимодействием их с образовавшимися диаминами:



8. Взаимодействие с водой при кипячении азидов дикарбоновых кислот (пробковая, азелаиновая, себациновая и др.):



Два последних способа носят препаративный характер.

Свойства П. — твердые бесцветные или белые кристаллич. или аморфные продукты, к-рые в зависимости от способа получения м. б. порошкообразными, комкообразными или волокнистыми. Свойства (темп-ра плавления, растворимость, термостойкость и др.) П. одного и того же строения существенно зависят от способа их получения.

В связи с тем, что П. имеют узкое молекулярно-массовое распределение и в большинстве случаев кристаллич. структуру, они плавятся в узком интервале темп-р. Темп-ра плавления П. с четным числом атомов углерода в радикале выше, чем с нечетным. С увеличением числа метиленовых групп между атомами азота темп-ра плавления полимеров понижается. Ароматич. П. плавятся при более высоких темп-рах, чем алифатические. Темп-ра плавления П., особенно ароматических, близка к темп-ре разложения, что затрудняет их переработку в изделия. Значения темп-р плавления П. различного строения лежат в интервале 180—320 °С. При 300—350 °С начинается интенсивная термоокислительная деструкция П.

П. растворимы в крезоле, муравьиной и серной к-тах, диметилформамиде, метилпирролидоне, диметилацетамиде с добавкой LiCl. Алкилирование П. по атому азота и частично в углеводородный радикал снижает их темп-ру плавления, повышает термостойкость и превращает в продукты, растворимые в обычных органических растворителях. В системе растворитель — полимочевина существует сильное межмолекулярное взаимодействие. Поэтому при разбавлении растворов П. их вязкость не уменьшается, а увеличивается. П. обладают высокой водостойкостью. Водопоглощение П. колеблется в пределах 0,05—1,70% за 24 ч. Механические и электрические свойства П. приведены в таблице.

Механические и диэлектрические свойства полимочевин

Показатель	Полинонаметиленимочевина	Полидекаметиленимочевина
Прочность при растяжении, $\text{Мн}/\text{м}^2$ ($\text{кгс}/\text{см}^2$)	66 (660)	60 (600)
Модуль упругости при растяжении, $\text{Мн}/\text{м}^2$ ($\text{кгс}/\text{см}^2$)	620—710 (6200—7100)	760—800 (7600—8000)
Предел текучести, $\text{Мн}/\text{м}^2$ ($\text{кгс}/\text{см}^2$)	33,5 (335)	53 (530)
Относительное удлинение, %	215—238	195
Ударная вязкость (с надрезом), $\text{кДж}/\text{м}^2$, или $\text{кгс}\cdot\text{см}/\text{см}^2$	0,82	4,7
Уд. объемное электрич. сопротивление, $\text{Том}\cdot\text{м}$ (ом·см)	56 (56×10^{14})	—
Уд. поверхностное электрич. сопротивление, Том (ом)	>1000 ($>10^{15}$)	>1000 ($>10^{15}$)
Электрич. прочность, $\text{МВ}/\text{м}$, или $\text{кВ}/\text{мм}$	>20	>20

Применение. В течение длительного времени П. не производились пром-стью по нескольким причинам:

1) близость темп-р плавления и разложения П. существенно осложняет их переработку; 2) высокая стоимость сырья (диамины); 3) преимущества П. [низкая плотность (1,03—1,25 г/см³) и малое водопоглощение] по сравнению с их ближайшими конкурентами — полиамидами не очень велики.

Промышленное производство П. осуществлено только в Японии (в начале 60-х гг. XX в.), где из П. на основе наометиленадиамина и мочевины формируют волокно (торговое название у р и л о н). Полинонаметиленамочевина обладает темп-рой плавления 245 °С и может перерабатываться обычными для термопластов методами. Уриллон используют для производства рыболовных сетей и трикотажа.

П. потенциально пригодны для изоляции морского кабеля. Из него можно изготавливать листовые материалы, трубы, стержни, пленки, лаки, стабилизаторы эмульсий. Водо- и щелочерастворимые П., имеющие в макромолекуле группы —ОН и —СООН, м. б. использованы для антистатич. обработки текстиля, в электrolитич. процессах для облегчения осаждения тяжелых металлов на электродах, для получения пленок поливом из водных р-ров.

П. были впервые получены Байером в 1937.

Лит.: Федотова О. Я., Пластмассы, № 12, 23 (1970); Encyclopedica of polymer science and technology, v. 11, N. Y.—[a. o.], 1969, p. 464.

О. Я. Федотова.

ПОЛИНИТРИЛЫ — см. *Нитрилов полимеры*.

ПОЛИНОЗНЫЕ ВОЛОКНА, хлопкоподобные волокна (polynosa fibers, Polynosefasern, fibres polynosiques) — разновидность *вискозных волокон*, по свойствам близких к хлопковым. П. в. вырабатывают преимущественно в виде штапельных волокон.

Получение. П. в. получают в основном по той же технологической схеме, что и обычные вискозные волокна. Их формируют также из вискозы по мокрому способу в кислотно-солевых осадительных ваннах. Однако технологические режимы формирования П. в. и обычных вискозных волокон существенно различаются. В первом случае создают условия для получения свежесформованного волокна в гелеобразном состоянии и с высокой степенью этерификации ксантогената целлюлозы, что позволяет подвергать П. в. значительно большей пластификационной вытяжке, чем обычные вискозные волокна.

Режимы приготовления прядильных р-ров для формирования вискозных и полинозных волокон также несколько различаются. Для производства П. в. применяют высококачественную целлюлозу с высоким содержанием α-целлюлозы и узким молекулярно-массовым распределением. Прядильные р-ры (вискозу) готовят в мягких условиях для предотвращения деструкции макромолекул. Мерсеризацию, измельчение и ксантогенирование щелочной целлюлозы проводят при темп-рах не выше 20—22 °С, стадия предозревания обычно не проводится (подробно об этих стадиях см. *Вискоза*). Расход сероуглерода при ксантогенировании на 20—25% превышает количество сероуглерода, применяемого при получении обычного вискозного волокна. Прядильные р-ры отличаются высокой вязкостью, достигающей 20—40 н·сек/м² (200—400 пз) при концентрации целлюлозы 5—7%.

П. в. формируют по мокрому методу с использованием осадительной ванны с низким содержанием к-ты и темп-рой 15—30 °С. Обычно осадительные ванны

содержат 15—25 г/л H₂SO₄, 50—60 г/л Na₂SO₄ и 0,3—0,5 г/л ZnSO₄. В таких условиях ксантогенат целлюлозы разлагается медленно, а свежесформованное волокно получается в пластичном состоянии и способно, как уже отмечалось, подвергаться большой пластификационной вытяжке. Одновременно с ориентацией при вытягивании пластичного волокна происходит химич. разложение ксантогената целлюлозы, сопровождающееся перестройкой межмолекулярных связей между целлюлозными цепями. Полученное таким способом волокно отличается высокой степенью ориентации и однородностью структуры в поперечном сечении. Скорость формирования П. в. обычно не превышает 20 м/мин.

Кроме стандартного П. в., известно еще высокопрочное П. в., к-рое вырабатывается пока только в опытно-масштабе. При его формировании к вискозе или осадительной ванне добавляют небольшое количество формальдегида. Предполагается, что вследствие образования промежуточного соединения между ксантогенатом целлюлозы и формальдегидом разложение ксантогената целлюлозы замедляется еще в большей степени, чем при получении обычных П. в., что позволяет значительно увеличить пластификационную вытяжку и резко повысить прочность волокон.

К группе П. в. в нек-рых странах относят также вискозное волокно, получаемое при использовании в качестве осадительной ванны конц. растворов серной к-ты (метод Лиленфельда). Это волокно обладает высокой прочностью, низким удлинением и очень высоким модулем высокоэластичности, т. е. имеет основные характерные для П. в. свойства. Его вырабатывают преимущественно в виде филаментной нити.

Наряду с П. в. получило развитие производство хлопкоподобного вискозного волокна с большим модулем высокоэластичности во влажном состоянии (ВВМ). Волокна этого типа получают по технологии, близкой к получению высокопрочного вискозного кордного волокна. Однако при формировании ВВМ применяют осадительные ванны с более низкой темп-рой (~30 °С) и меньшим содержанием сульфата цинка; скорость формирования составляет 25—30 м/мин. В этих условиях образуются волокна с относительно большими структурными элементами, обуславливающими большую жесткость волокна и более высокий модуль высоко-

Свойства различных вискозных волокон и хлопкового волокна

Показатели	Стандартное полинозное волокно	Высокопрочное полинозное волокно	ВВМ	Обычное вискозное штапельное волокно	Хлопковое волокно
Толщина, <i>текс</i>	0,167—0,133	0,167—0,133	0,143—0,125	0,167	0,200—0,143
Прочность <i>гс/текс</i>					
в сухом состоянии	36—40	50—70	36—40	18—23	32—52
в мокром состоянии	26—34	40—58	24—30	9—12	34—54
Прочность в петле, <i>гс/текс</i>	4—6	6—8	7,5—9	5—6	21—23
Относительное удлинение, %					
в сухом состоянии	8—12	5—10	14—16	20—25	10—12
в мокром состоянии	8—12	5—10	17—19	25—30	13—15
Модуль высокоэластичности в мокром состоянии, <i>Мн/м²</i> (<i>кгс/мм²</i>)	2700—5400 (270—540)	500—1200 (675—1600)	1600—2400 (160—240)	550—1000 (55—100)	950—2000 (95—200)
Степень использования прочности волокна в пряже, %	40—50	—	45—55	50—55	65
Набухание в воде при 20 °С, %	55—70	55—60	65—80	88—93	45
Растворимость в 6%-ном NaOH, %	5	3—5	8—10	12—18	0
Степень полимеризации целлюлозы в волокне	450—600	600—800	400—450	300—350	2000—3000

эластичности, чем у высокопрочного вискозного корда. Однако значение модуля в мокром состоянии у ВВМ ниже, чем у П. в. Оба типа волокон следует отнести к классу высокомодульных. В некоторых странах П. в. и ВВМ наз. модальными волокнами.

Структура и свойства. Специфич. свойства П. в. определяются особенностями их физич. структуры (наличием больших надмолекулярных структурных единиц), характер к-рой зависит гл. обр. от условий формования. П. в. имеют фибриллярную структуру, подобную структуре хлопковых волокон. Характерная особенность П. в.— устойчивость структуры к действию воды и щелочей, поэтому механич. свойства этих волокон мало изменяются при обработке щелочами. Этим же объясняется стабильность формы волокон и их низкая сминаемость. Структура П. в. отличается от структуры обычных вискозных волокон наличием многочисленных микропустот, к-рые позволяют красителям и отделочным препаратам проникать в глубь волокна.

Для П. в. характерна высокая прочность, низкое относительное удлинение, высокий начальный модуль в сухом и мокром состоянии. Эти волокна имеют пониженную степень набухания в воде, поэтому потеря их прочности в мокром состоянии незначительна (15—20%). В таблице приводятся показатели свойств ПВ в сравнении со свойствами ВВМ, обычных вискозных и хлопковых волокон.

Большой модуль высокоэластичности П. в., особенно в мокром состоянии, является одним из важнейших положительных свойств, обеспечивающих сохранение размеров волокон и формы изделий, полученных из них. Недостатки П. в.— высокая хрупкость и склонность к фибриллованию. Высокая хрупкость проявляется при текстильной переработке и обуславливает понижение коэфф. использования прочности волокна в пряже. Прочность волокна в петле из-за хрупкости невысокая (см. таблицу). В ряде стран проводятся

широкие исследования, направленные на получение П. в. с пониженной хрупкостью.

Применение. П. в. успешно применяют для изготовления широкого ассортимента тканей взамен тонковолокнистого хлопка. Благодаря высокой прочности П. в. в сухом и мокром состоянии, высокому модулю высокоэластичности, а также возможности подвергать их мерсеризации полученная из этих волокон пряжа по свойствам приближается к пряже из гребенного хлопка. Из П. в. получают тонкие ткани, обладающие высокой стабильностью формы и размеров, хорошими эксплуатационными свойствами, приятным внешним видом, шелковистостью. Высокая устойчивость к действию р-ров щелочей имеет большое значение, поскольку ткани, получаемые из П. в. в смеси с хлопком, подвергаются обработке щелочным реагентом при мерсеризации. П. в. широко используют в смеси с различными синтетич. волокнами. Из П. в. как в чистом виде, так и в смеси с др. волокнами вырабатывают сорочечные, бельевые, плащевые, плательные, костюмные, декоративные ткани, а также технич. ткани различного назначения. П. в. применяют, кроме того, для получения белого и спортивного трикотажа.

Наибольшее развитие производство П. в. получило в Японии (торговые названия гиполан, полино и поликот), где в 1971 было выработано около 50 000 т этих волокон. В небольшом объеме полинозные волокна выпускаются также в США (зантрел), Великобритании (винцел) и др. странах Западной Европы.

Лит.: Николаева Н. С., Конкин А. А., Хим. волокна, № 5, 5 (1962); Николаева Н. С., Финкельштейн Т. А., Хлопкоподобные вискозные волокна, М., 1965; Drisch N., Melland Textilberichte, № 4, 389 (1972); Николаева Н. С., Могилевский Е. М., Масленников К. Н., в сб.: Вискозные штапельные волокна, М., 1973, с. 56; Бочкина Б. С. [и др.], там же, с. 120; Herzog W., Lenzinger Berichte, № 31, 22 (1971); Graham S., Proc. Roy. Austral. Chem. Inst., 39, № 10, 305 (1972).
Е. М. Могилевский, Н. С. Николаева.

АЛФАВИТНО-ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ*

А

- | | | |
|--|---|--|
| АБС сополимер 194, 891, 919 | Алкиларилфосфат 623 | Амфион 177 |
| Авиважная обработка волокон 539 | Алкиленсульфиды 718 | Амфифильные макромолекулы 105 |
| Авкосет 449 | Алкилсульфонаты 665 | Амфотерные ПАВ 664, 666 |
| Адипинаты 623, 625, 626 | Алкилхлорсиланы 307 | Ангидрит 341 |
| Азеотропная поликонденсация 869 | Алкилэпоксистерат 623 | Анид 725, 727, 811 |
| Акреал 929 | Алкоголизы полимеров 402 | Анизотропия полимеров 527 |
| Акрилан 707 | Алкокс 430 | — сегмента 112, 124 |
| Акриловые клеи — см. Полиакриловые клеи | Аллил-о-карборан 854 | Анилана 706, 707 |
| Акриловые лаки и эмали — см. Полиакриловые лаки и эмали | Аллилметакрилат 181 | Аниониты 440 |
| Акрилонитрил, сополимер с метилметакрилатом 507 | Аллил-α-цианакрилат 698 | Анионоактивные ПАВ 665 |
| Акулон 727 | Аллофоам 570 | Анкалит 173 |
| Акцепторно-каталитическая поликонденсация 868 | Америгол СВ 333 | Антикодоны 394 |
| Алкидно-карбамидные лаки и эмали — см. Мочевино-формальдегидные лаки и эмали | Америт 379 | Антикоррозионные материалы 963 |
| Алкидные олифы 476, 477 | Америте 316 | Антимикробные перевязочные материалы 156 |
| Алкидные смолы 625 | Амилан 727 | Антипирены 409 |
| Алкидный лак 27 | n-Амил-α-цианакрилат 698 | Антипластификация 633 |
| Алкидный линолеум 685, 687 | Аминолиз полимеров 402 | Арабаны 577 |
| | Аминопласты 921 | Арабева 376 |
| | γ-Аминопропилакрилаттриоксисилан 308 | Арабосиланы 577 |
| | Аминоцел 316 | Арахидиновая кислота 144 |
| | Амоко А1 826 | Арахне 375 |
| | Амоко А1 полимер 830 | Арилокс 818, 819 |
| | Аморфно-кристаллическое состояние полимеров 236 | Арилон 763 |
| | Аморфные полимеры 234, 321, 518, 520, 523, 524, 547 | Арилхлорсиланы 307 |
| | — набухание 318 | Армированные пластики 238, 239, 529, 910 |
| | | Аромосель 559 |

* Отсылки, напечатанные курсивом, означают, что соответствующие статьи будут помещены в третьем томе энциклопедии.

Асбест 341, 345, 347
 Асимплекс 177
 Астрел 360, 763
 Атактические полимеры 107
 Атмосферостойкие пленки 648
 Атмосферостойкость пигментов 603
 Ауто-сет 316
 Ацетоглиратцеллюлозная пленка 949
 Ацетонитрил 380
 Ацетохлорин 802
 Ацидололиз полимеров 402
 Аэролам 559
 Аэросил 11, 341, 357

Б

Бакешт 573
 Бактериальная ДНК 391
 Бартрев 316
 Бекурол 316
 Белки 105, 119, 132
 — синтез 394, 395
 Белые пигменты 599
 Бензилметакрилат 181, 185
 Бензилоктиладипинат 623
 Бензойная кислота 681
 Бензонитрил 380
 Бентонит 341
 Бетолит 688
 Визли распределение 291, 294
 Винт эластичный 157
 Биоассимилируемые полимеры 926
 Биоинертные полимеры 926
 Биополимеры 120, 132, 150, 286
 Биполярные ионитовые мембраны 174
 Бланфиск 341
 Ближний конфигурационный порядок 108
 Ближний конформационный порядок 111
 Блок сопряжения 992
 Блокестичные полимеры 58
 Боданил 727
 Боропластики 911
 Брулон 812
 Бумага 350
 — самокопирующая 255
 Буна S 333
 Бутадиен, сополимеры с акрилонитрилом 891
 Бутадиен-винилпиридиновый каучук 928
 Бутадиен-нитрильные каучуки 616
 Бутадиен-нитрильные латексы 49, 53, 55
 Бутадиеновый латекс 55
 Бутадиен-стирольные каучуки
 — вулканизаты 339
 — — — — — маслонеполненные 333, 334, 336
 — — — — — эмульсионные 336
 Бутадиен-стирольные латексы 49, 51, 53, 55
 Бутадиен-стирольные сополимеры 891
 Бутацит 783
 Бутвар 783
 Бутен-1 456
 Бутилбензилфталат 623, 625
 Бутилизодецилфталат 623
 Бутилкаучук, латекс 49, 55
изо-Бутилметакрилат 181, 185
н-Бутилметакрилат 181, 182
трет-Бутилметакрилат 181, 185
 Бутилоктилфталат 623
 Бутилолеат 623
 Бутилфталилбутилгликолят 623, 625
н-Бутил- α -цианакрилат 698
 γ -Бутиролактон 36, 37
 Бутиронитрил 380
 β -Бутоксипропил- α -цианакрилат 698

В

Вакуумформование 584
 δ -Валеролактон 36, 37
 Веоил 209
 Велвик 546, 613
 Верел 707
 Версамиды 727
 Вестлау распределение 291
 Вестамид 824
 Вестан 787
 Вибрафоам 570
 Виброизолирующие материалы 968
 Виброполучающие полимеры 691
 Виналон 797
 Винидур 593
 Виникорк 559
N-Винилденнин 751
 2-Винилбензотриазол 750
 2-Винилбензотриазол 750
 2-Винил-1,2,3-бензотриазол 751
 2-Винил-4,5-диметилтиоксазол 749
 2-Винил-4,4-диметил-5-оксазолон 749

N-Винил-3-диметилпирразол 749
 Винилиденфторид, сополимер с гексафторпропиленом 407
 Винилиденхлорид, сополимеры 649, 651, 802
N-Винилиндол 750
 Винилиит ХУНЛ 783
 Винил-*о*-карбонан 854
S-Винил-2-меркаптобензотриазол 751
 Винилон 797
 Винилпирразин 750
 Винилпиридиновые латексы 49, 53, 55
 4-Винилпиримидин 750
 2-Винилпиррол 749
 2-Винилтриазол 749
N-Винил-1,2,4-триазол 749
 Винилтрихлорсилан 308
 Винилфенолы — см. Оксигириолы
 Винилхлорид 456
 — сополимеры 649, 651, 802
 Винилпласт 221, 222, 961
 — — — пленочный 808
 Винипор 556, 558, 559
 Винифоль 593
 Винихлон 613
 Винол 797
 Винцел 1016
 Виньон 802
 Випласт 546
 Вискозные волокна 345, 347, 1013
 Витасел 559
 Витерит 341
 Внутреннее трение 233
 Водорастворимые волокна 797
 Волокна как наполнители 348
 Волокна медноаммиачные 157
 — — — полиакрилонитрильные 702
 — — — поливинилспиртовые 792
 — — — поливинилхлоридные 799
 — — — полинозные 1013
 — — — химические
 — — — — — модификация 275
 — — — — — отделка 538
 Волокнисты 921, 948
 Волокно В, РРD-49 727
 Вольшрюла 707
 Вольтекс 376
 Вторичная структура 119, 124
 Вулканизат А 681
 Вулканизационные структуры 120, 123
 Вулканизаты 736
 Вулканизат 40
 Вырубка 227
 Высокомолекулярные ПАВ 664, 670
 Высокотемпературная поликонденсация 870
 Высокоэластическое состояние 235
 Высокоэластичность полимеров 231
 — — — — — вынужденная 232
 Вязкость полимеров 233
 — — — растворов и расплавов полимеров 894
 Вязкотекучее состояние полимеров 235, 238
 Вязкоупругое тело 233

Г

Газонаполненные пластмассы 549
 Газофазная полимеризация 892
 Галтовка 14, 228
 Гаусса распределение 291, 295
 Гауссовы клубки 115
 α -Гваяцилглицерин
 — β -кониферилловый эфир 68
 Гедамин 316
n-Гексадецилметакрилат 181
n-Гексилметакрилат 181
 Гектолекс 40
 Гелион 727
 Гелларидин 379
 Гемацел 932
 Гемовинил 932
 Гемодез 932
 Генетический код 392
 Геркулес CN 379
 Геркулоид 379
 Германийсодержащие полимеры 366
 Герметики 914, 968
 — — — микроанулированные 256
 Гетерогенная полимеризация 891
 Гетерогенные ионитовые мембраны 171, 173
 Гетерополиконденсация 857
 Гетероцепные полимеры
 — обменные реакции 401
 — — — — — неорганические 367
 Гетероциклические полимеры 60
 Гетинакс 30, 221, 222, 229
 — — — феноло-формальдегидный 193

Гибкость макромолекул 117, 237
 Гидроабразивная очистка поверхности 14
 Гидроизоляционные материалы 963
 2-Гидроксиэтилметакрилат 181
 Гидрохимические характеристики макромолекул 116
 Гидролиз полимеров 401
 Гидролитическая полимеризация 31
 Гидропескоструйная очистка поверхности — см. Гидроабразивная очистка поверхности
 Гидросилирование 304
 Гидротропия 675
 Гидрофильно-липофильный баланс 676
 Гиполан 1016
 Гипохромный эффект 389
 Гипс 341
 Гистоакрил 698
 Гликолиз 814
 Глифталевая олифа 476, 477
 Глицерин, триацетат 623
 Глицидилметакрилат 181
 Глобулы 48, 49, 51, 55, 103, 113, 124, 322
 Глобулярные белки 119, 120
 Глобулярные структуры 121
 Гомогенные ионитовые мембраны 171
 Гомополиамиды 728, 736
 Гомополиконденсация 857
 Гомополимеризация 884
 Гомополимеры 100, 105, 108
 Гомополиолефины 453
 Гомоцепные неорганические полимеры 366, 371
 Горение полимеров 408
 Графит 345, 347, 366
 Гребневидные полимеры 107, 124
 Гризошаум 259
 Гриламид 824
 Гриллон 727
 Грунтование 13
 Губчатые резины 44
 Гука закон 231, 529

Д

Дайнел 707
 Дакрон 347
 Дальний конфигурационный порядок 108
 Дальний конформационный порядок 111
 Данлоп С-60 40
 Двухтяжевые макромолекулы 107
 Деадирированные масла 141
 Дедерон 727
 Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) 111, 150, 151, 382
 — — — денатурированная 390
 Декаборан 366
 Декорт 546
 Дексил 855
 Дексон 815
 Деламин 316
 Дельрина 1008
 Дендритная структура 322
 Деполимеризация 297, 299
 Деструктивные реакции полимеров 401, 402
 Деструкция полимеров 150, 299
 — — — механическая 215
 Десульфатация химических волокон 538
 Деформационная долговечность 690
 Деформационные свойства полимеров 231, 526, 640, 689
 Дефо-твердость 642
 Дефо-эластичность 642
n-Децилметакрилат 181
 Дженон 613
 Диакон 209
 Диалкилфталат 623, 789
 2,4-Диамино-6-винилтриазин 750
 Дибенол 546
 Дибутилсебацат 623
 Дибутилфталат 623, 625
 Дидодецилфталат 623
 Диеновые полимеры 108
 Дизотактические полимеры 107
 Диизобутиладипинат 623
 Диизобутилацеллаинат 623
 Диизодецилладипинат 623, 625
 Диизодецилфталат 623
 Диизооктиладипинат 623
 Диизооктилацеллаинат 623
 Дикарифталат 623
 2-*N*,*N*-Диметил-4-винилпиримидин 750
 1,3-*бис*-Диметиламиноизопропилметакрилат 751

Диметиламиноэтилметакрилат 181, 751
 (S)-2,4-Диметилгексан 493
 (S)-2,5-Диметилгептан 493
 Диметилдихлорсилан 308
 (S)-2,3-Диметилпентан 493
 β,β-Диметил-β-пропиолактон 36, 37
 Диметилфенилхлорсилан 308
 Диметилфталат 623
 Диметилхлорсилан 308
 (S)-2,6-Диметилпентан 493
 Дин 573
 Динапор 558, 559
 Динонилфталат 623
 Диоктилсебацат 623
 Диплазоль 546
 Дипольный момент 112, 495
 Дисиндиотактические полимеры 107
 Дисперсия оптического вращения 485
 — показателя преломления 500
 Дитридецилфталат 623, 625
 Дифенилдихлорсилан 308
 Дифильные макромолекулы 105, 131
 Дифлон 852
 Дихлорфенилтрихлорсилан 308
 Дициклогексилфталат 623, 625
 Диэлектрические свойства полимеров 631
 Диэпоксиды 422
 Ди-(2-этилбутил)азелаинат 623
 Ди-(2-этилгексил)адипинат 623, 625
 Ди-(2-этилгексил)азелаинат 623
 Ди-(2-этилгексил)фталат 623, 625
 Диэтилдихлорсилан 308
 o,n-Диэтилтолуолсульфамид 625
 Диэтилфталат 623
 Диэтилхлорсилан 308
 n-Додецилметакрилат 181
 Долговечность полимеров 233, 690
 Доломит 341
 Дорил 710
 Дракон 707
 Древесная мука 345
 Древесные пластики 921
 Дуко 379
 Дуросил 357
 Дуфлекс 558, 559
 Дютрал 334

Е, Ж

Евафильм 950
 Желатинизация 544
 Желатиноль 932
 Желтые пигменты 599
 Жесткость макромолекул 113
 — полимеров 232
 «Живущие» полимеры 297, 578
 Жидкие ионитовые мембраны 171
 Жирные кислоты 145
 Жиры растительные — см. Масла растительные

З, И

Загустители 42
 Зайтел-31 727, 813
 Зайтел-33 813
 Зайтел-101 811
 Зайтел-105 812
 Закись-окись железа 599
 Заливка компаундами — см. Литье компаундов
 Зантрел 1016
 Зародышеобразователи искусственные 266, 267
 Защитные лакокрасочные покрытия 12
 Звездообразные полимеры 107
 Зеленые пигменты 599
 Золь 573
 Игамид А 812
 Игелит 593
 Изаносостояние полимеров 234
 Изоборнилметакрилат 181
 Изобутеналь — см. Метакролеин
 Изобутенамид — см. Метакриламид
 Изолойонные материалы 973
 Изомеризованные масла 141
 Изомерия полимеров 107, 109, 110, 111
 Изопрен 456
 Изопреновые каучуки маслонеполненные 334
 Изопреновый каучук, латекс искусственный 49
 2-Изопропенил-4,5-диметилгексазол 749
 Изопропенил-м-карборан 854

Изопропенил-о-карборан 854
 Изотактические полимеры 102, 107
 Изошам 259
 Имидайт 771
 Имплекс 209
 Ингибирование полимеризации 887
 Инжекционное прессование 63
 Инжекционный механизм 85
 Инициаторы отверждения 534
 Иницирование полимеризации 886
 Инсулфум 573
 Интерполимерные ионитовые мембраны 171, 172
 Интерференционная микроскопия полимеров 483
 Интрузия 72
 Иодиол 933
 Ионак 177
 Ионизирующие излучения, действие на полимеры 240
 Ионитовые мембраны 171
 Иониты 942
 Ионная полимеризация 295, 297, 884
 — обрыв цепи 406
 Ионогенные ПАВ 664, 665
 Иномер 649, 651
 Ионобменная емкость 443
 Ионобменные пленки 648
 Ипорка 259, 316
 Испытания механические 231
 Истмен-910 698

К

Кабосил 357
 Кадорит 559
 Каландрование 584
 Каларок 316
 Калдэликтекс 156
 Камфолоид 379
 Канекалон 707
 Каптон-Н 828
 η-Каприллактам 31
 Каприллактам 31
 Капролактам 31
 ε-Капролактон 36, 37
 Капролан 727
 Капролон СН 239
 Капрон 239, 725, 727, 927, 969
 Капроновый корд 239
 Карбанионы 99
 Карбин 366
 Карбокатионы 99
 Карбоксилатные латексы 49, 53, 55
 бис-(4-Карбоксифенил)-м-карборан 854
 бис-(4-Карбоксифенил)-о-карборан 854
 бис-(4-Карбоксифенил)-м-карборандигидразид 854
 бис-(4-Карбоксифенил)-м-карборандихлорангидрид 854
 бис-(4-Карбоксифенил)-о-карборандихлорангидрид 854
 Карбониевые ионы 416
 м-Карборандикарбоновая кислота 854
 — дихлорангидрид 854
 n-Карборандикарбоновая кислота 854
 — дихлорангидрид 854
 Карборансодержащие полиамиды 855
 Карборансодержащие полимеры — см. Поликарбораны
 Карборансодержащие полиэферы 853
 Карбоцилческие полимеры 60
 Каринекс 567
 Карифлекс ВР 333
 Каром 333
 Касторовая олифа 476, 477
 Кастровое масло 139
 Катализаторы металлоорганические 419
 — отверждения 534
 — окиснометаллические 444
 Катиониты 440, 441
 Катионоактивные ПАВ 666
 Каучуки
 — пластикация 614
 — пластификаторы 625
 — бутадиен-нитрильные 616
 — бутадиен-стирольные 339
 — — — маслонеполненные 333, 334, 336
 — изопреновые маслонеполненные 334
 — маслонеполненные 332
 — наполненные лигнином 340
 — наполненные синтетическими пластиками 338
 — наполненные сополимерами стирола 338
 — наполненные терморезистивными смолами 339
 — натуральный 65, 607, 615, 928

— неорганический 368
 — пипериленовый 604
 — сажемаслонеполненные 335, 336
 — хлоропrenoвые 616, 632
 — этилен-пропиленовые маслонеполненные 334
 Кашмилон 706, 707
 Квалитекс 40
 Квиана 727
 Келтан 334
 Кельвина модель 135, 262, 263
 Керра эффект 503
 Кетгут 156
 Киана 727
 Кинофотопленки 648
 Кислородные индексы 407
 Кислоты Льюиса 416
 Кларекс 209
 Клевиль 802
 Клежесель 558, 559
 Клеи 915, 968
 — латексные 46
 — микрокалсулированные 255
 — полиакриловые 695
 — полиамидные 727
 — полиимидные 825
 — синтетические 947, 963
 Клубок — глобула переход 124
 Клуанодоновая кислота 141
 Коацервация 250
 Кодоны 394
 Кожа искусственная 57, 544, 546
 Кокосовое масло 139
 Коллаген 120
 Коллоксилин 377, 379
 Колфам 259
 Компаунды полимерные 946, 975, 976
 — литье 70
 Комплементарности принцип Уотсона — Крика 386
 Комплементарность 151
 Компрессионное прессование 83, 84
 Конопляное масло 139
 Контактное формирование 966
 Конфигурация звена 106
 — макромолекулы 103, 106, 108
 Конформационные переходы 129, 130
 Конформация звена 110
 — макромолекулы 104, 110, 112, 113, 114
 Концевые группы 101
 Координационная сфера 113, 115
 Координационно-ионная полимеризация 295, 884
 Кооперативности параметр 127
 Кооперативности эффекты 113, 114, 116, 119, 128
 Корголь 546
 Кор-фум 564
 Коттона — Мутона эффект 504
 Кохинон 613
 Коэффициент вязкости 233
 — полимеризации — см. Полимеризация степень
 — трения 233
 Крайовак S 787
 Красители
 — система на основе красителей 437, 442
 — микрокалсулированные 256
 Красные пигменты 599
 Красящая способность пигментов 599
 Крафта точки 673
 Крезилдифенилфосфат 623
 Кремний четыреххлористый 308
 Кремнийорганические компаунды 946
 Кремнийорганические мономеры 302
 Кремнийорганический каучук 927, 928
 Кремона 797
 Крип — см. Ползучесть полимеров
 Кристакрил 209
 Кристаллизация полимеров 323, 547
 Кристаллизующиеся полимеры 518, 519, 523, 524
 — набухание 320
 Кристаллическое состояние полимеров 236, 527, 631
 Кристаллическая степень 323, 324
 Критическая концентрация мицеллообразования 664
 Критическая объемная концентрация пигмента 9, 602
 Критическая опалесценция 125
 Кровезаменители 931
 Кровельные материалы 963
 Крон молибдатный 599
 — свинцовый 599
 — цинковый 599
 Крамера-Лансинга распределение 291
 Ксиланы 577
 Ксифталевая олифа 476, 477
 Кумулены 366

Л

Лавсан — см. Полиэфирные волокна, а также 239, 927
Лавсановая нить 156
Лаки и эмали 9
Лаки масляные 147
— меламино-формальдегидные 167
— микрокапсулированные 256
— мочевино-формальдегидные 310
— на основе канифоли 147
— на основе копалов 148
— перхлорвиниловые 588
— полиакриловые 698
— поливинилацетатные 779
— поливинилбутиральные 780
— поливинилформальдевые 779
Лаковые масла 142
Лакрасочные материалы 12, 10, 13, 24, 29, 915, 920, 947, 962, 970
— наполнители 340
— пигменты 597
Лакрасочные покрытия 12
— — — необрастающие 362
— — — по дереву 24
— — — по металлу — см. Защитные лакокрасочные покрытия (т. 1), Лакрасочные покрытия
— — — по пластмассам 28
Лаконаливные машины 21, 26
Лактамы, полимеризация 30
Лактид 873
Лактоны
— полимеризация 33
— полимеры 36
Лаллеманцевое масло 139
Латекс натуральный 39
Латексные изделия 40
Латексные клеи 46
Латексные краски — см. Эмульсионные краски
Латексы искусственные 48, 56
— синтетические 48, 954
Лауриллактан 31
Лауриновая кислота 139, 141
Левин 802
Лекарственные вещества полимерные 933
Лексан 852
Леоплекс 209
Лестничные полимеры 57, 108, 113, 115
Летилан 156
Летинин 66, 340
Лигносulfоновые кислоты 69, 70
Ликановая кислота 139, 141
Ликра 1063, 1067
Лилион 727
Линейно-кристаллическая структура макромолекулы 120
Линейно-упорядоченная структура макромолекулы 120
Линейные макромолекулы 101, 107, 113
Линейные полимеры 70, 368
Линолевая кислота 140, 141
Линоленовая кислота 140, 141
Линолеум — см. Покрытия для полов
Леофильные золи 260
Леофильные коллоиды 261
Леофильные золи 259
Литература о полимерах 70
Литниевые системы 94
Литопон 147, 599
Литье компаундов 70
— под давлением 71, 584
— — — реактопластов 76
— — — резиновых смесей 77
— — — термопластов 79
— центробежное — см. Центробежное литье
Литьевое прессование 83
Литьевые машины 71, 72, 76, 77, 79, 93
— — — для лабораторных и исследовательских работ 89
— — — для литья двухцветных изделий из термопластов 88
— — — для литья реактопластов 89
— — — для литья резиновых смесей 89, 90
— — — для литья термопластов 85
— — — для полимерных материалов 85
Литьевые формы 91, 63, 79
Локфоам 570
Лоркасел 567
Лурон 812
Льянное масло 139
Люколен G 613
Люминесценция 502
Люсайт 209

Магнитооптические явления 504
Макиане 545
Макианые изделия — см. Латексные изделия
Макроионы 99
Макролон 852
Макромолекула 99, 64, 132, 133, 237, 496
Макромолекулярная конформация 112, 114, 119
Макропористые ионообменные смолы — см. Пористые ионообменные смолы
Макрорадикалы 133
Макросферы 617
Маквелла модель 135, 262, 263
Малеинизированные масла 143
Малеиновая кислота 137
— сополимеры 137
Малеиновый ангидрид 136
— полимеры и сополимеры 135
Маливатт 375
Малимо 375
Малиполь 375
Маранли 812
Марка — Хувинка уравнение — см. Вязкость характеристическая (т. 1)
Масла растительные 138
Маслонаполненные каучуки — см. Наполненные каучуки
Маслостойкость полимерных материалов — см. Бензо- и маслостойкость (т. 1)
Масляные краски 145
Масляные лаки и эмали 147
Масс-спектрометрия — см. Масс-спектроскопия
Масс-спектроскопия полимеров 149
Масштабное формование 551
Матирующие агенты 10
Матричная полиреакция 150
Матричная РНК 389
Матричный синтез ДНК 386, 395
Медицинские нити 155
Медноаммиачные волокна 157
Международная система единиц 160
Межфазная поликонденсация 164
Межцепной обмен полимеров 403
Меламино-алкидная эмаль 701
Меламино-алкидные лаки и эмали — см. Меламино-формальдегидные лаки и эмали
Меламино-формальдегидные лаки и эмали 167
Меламино-формальдегидные смолы 167
Мембраны ионитовые 171
— полимерные 930
— разделительные — см. Разделительные мембраны
Мерлон 852
Мерсеризация — см. Вискоза (т. 1)
Метакриламид 178
— полимеры 178
Метакрилатные компаунды 947
Метакрилат-N-3-оксиптиладенин 752
Метакрилаты 180
— полимеры 180
Метакриловая кислота 186
— метиловый эфир — см. Метилметакрилат
— полимеры 186
Метакрилонитрил 188
— полимеры 188
Метакролеин 189
— полимеры 189
Металлизация пластмасс 191
Металлонаполненные пластики 194
Металлоорганические катализаторы 419
Металлопласт 197
Метальвин 779
Метеорологические оболочки 45
Метилакрилат 200
— полимеры 200
 α -Метилакриловая кислота — см. Метакриловая кислота
1,7-Метилаллил-м-карборан 854
6-Метиламино-9-винилпурины 751
1-Метилбутилен-1,3 — см. Пиперилон
3-Метилбутен-1 202
— полимеры 202
Метилвинилдихлорсилан 308
Метилвинилпиридиновые каучуки — см. Винилпиридиновые каучуки (т. 1)
Метилдифенилхлорсилан 308
Метилдихлорсилан 308
3-Метил-5-изопропенилпирозолин 749
Метил- α -карбораниленметилакрилат 854
Метилметакрилат 181, 182, 185, 203
— полимеры 203
Метилоксипропилцеллюлоза 213, 215
Метилосетилилцеллюлоза 213, 215
Метиллополиамиды 728, 743

4-Метилпентен-1 209
— полимеры 209
2-Метилпропеналь — см. Метакролеин
 β -Метил- β -пропиолактон 36
Метилстиролы
— полимеры — см. Стирол, производных полимеры
Метил- γ -трифторпропилдихлорсилан 308
Метилтрихлорсилан 308
Метилфенилдихлорсилан 308
Метилфталилэтилгликолят 625
Метилхлорсиланы 303
Метил(хлорфенил)дихлорсилан 308
Метилцеллюлоза 211
Метил(β -цианэтил)дихлорсилан 308
Метилэтилцеллюлоза 213, 215
Метолоза 215
Метофас 215
Метопел 215
Механическая деструкция полимеров 215
Механическая обработка пластмасс 219, 246
Механические свойства полимеров 230, 525
Механоинжеформование 660
Механохимия полимеров 241
Микробаллоны — см. Микросферы
Микрокапсулирование 247, 936
Микрокапсулированные продукты 255
Микропористые резины — см. Кожа искусственная (т. 1)
Микросферы 617
Минорные основания 384
Мипора 258
Миристиновая кислота 140, 141
Мицелла 259
Мицеллообразующие ПАВ 664
Мовиль 802
Мовиталь В 783
Мовиталь F 799
Модалкриловые волокна 702
Модальные волокна 1015
Модели релаксации механической 262
Модификация структурная полимеров 265
— физическая полимеров — см. Модификация структурная
— химическая полимеров 269
— химических волокон 275
Моделу 278
Молекулярная кибернетика 132
Молекулярная масса полимера 283, 103, 112
Молекулярная рефракция 495
Молекулярно-массовое распределение 286, 460
Молекулярные мицеллы 121
Мольтопрен 570
Моноволокно 300
Монокристаллы полимеров — см. Кристаллическое состояние (т. 1)
Мономер 302, 857, 884
Мономерные звенья 100
Мономеры кремнийорганические 302
Мононит — см. Моноволокно
Монтгоп 567
Морозостойкость полимерных материалов 309, 52, 241
Мочевино-алкидные лаки и эмали — см. Мочевино-формальдегидные лаки и эмали
Мочевино-формальдегидные лаки и эмали 310
Мочевино-формальдегидные смолы 310
Мусовит 341
«Н-Мускул» 131
Мутагенез 392
Мутность полимеров 498
Мьюлон 797
Мягкость полимеров 232

Н

Набухание полимеров 317, 131
Набухания давление 318
Набухания степень 317
Надмолекулярная структура полимеров 320, 120, 237, 268, 518, 526
Наирит — см. Хлоропреновые каучуки
Найлон — см. Полиамидные волокна, а также 347
BNS-Найлон 727
Найлон-3 725, 727
Найлон-4 725, 727
Найлон-6 727
Найлон-6,6 727, 811
Найлон-6,10 727, 813
Найлон-7 727

Найлон-9 725
 Найлон-11 727
 Найлон-12 727
 Налфилм 177
 Наполнение полимеров 325, 238
 Наполненные каучуки 332
 Наполненные пластмассы 634
 Наполнители лакокрасочных материалов 340, 10
 — пластмасс 344
 — резин 351
 Наполнители-пигменты 343
 Напыление 357, 199, 252
 Натрий-бутадиеновый каучук — см. Бутадиеновые каучуки (т. 1)
 Натрозол 449
 Натуральный каучук — см. Каучук натуральный (т. 1)
 Неионогенные ПАВ 664, 666
 Необрастающие лакокрасочные покрытия 362
 Необратимая поликонденсация 857, 859, 870
 Неопрен — см. Хлоропrenoвые каучуки
 Неорганические полимеры 363
 Нептон 177
 Неравновесная поликонденсация — см. Поликонденсация
 Нетканые изделия 371
 Низкотемпературная поликонденсация 870
 Ника темп 593
 Никелевый катализатор 446
 Ниплон 727
 Нипол 333
 Нипофлекс GF 950
 Нити для изготовления перевязочных материалов (средств) 155
 — для изготовления протезов трубчатых органов 156
 — для изготовления шовных материалов 156
 — для прочих медицинских материалов 157
 — медицинские 155
 — поливинилспиртовые 796
 Нитраты целлюлозы 377
 Нитрилсиксановые каучуки — см. Кремнийорганические каучуки (т. 1)
 Нитрилы 380
 — полимеры 380
 Нитро-алкидно-карбамидный лак 25
 Нитро-алкидно-эпоксидный лак 25
 N-Нитрозодифениламин 681, 682
 Нитролаки — см. Эфироселлюлозные лаки и эмали
 Нитрон — см. Полиакрилонитрильные волокна
 Нитроцеллюлоза — см. Нитраты целлюлозы
 Нитроцеллюлозные лаки и эмали — см. Эфироселлюлозные лаки и эмали
 Новолаци — см. Новолачные смолы
 Новолачные смолы 381, 528
 Номекс 727
 Номекс N 977
 Норакирил-65 929
 Норил 818, 819
 Норфлекс 1054
 Нуклеиновые кислоты 381, 105, 120, 135
 Нуклеозид 383
 Нуклеотиды 383, 392

O

Обменные реакции гетероцепных полимеров 401
 Обратимые процессы полимеризации и поликонденсации 297, 857, 859, 869
 Обрыв цепи при полимеризации 405, 887
 Объемные нити — см. Высокообъемные нити (т. 1)
 Огнестойкость полимеров 407
 Озонное растрескивание — см. Озонное старение
 Озонное старение 410
 Озоностойкость резин 412
 Ойтисиковое масло 139
 Окиси органические 413
 — полимеризация 413
 — полимеры 421
 — сополимеры 423
 Окислительная поликонденсация — см. Дегидрополиконденсация (т. 1)
 Окислительно-восстановительная емкость 433, 442

Окислительно-восстановительное инициирование полимеризации — см. Иницирование полимеризации (т. 1)
 Окислительно-восстановительные иониты 433, 438
 Окислительно-восстановительные полимеры 432
 Окиснометаллические катализаторы полимеризации 444
 Окисномолібеновый катализатор 445
 Окиснохромовый катализатор 444
 Окись пропилена 425
 — полимеры 425
 Окись этилена 414
 — полимеры 427
 Оксакилробутаны 414, 421
 Оксетаны 421
 Оксидирование 17
 Оксидированные масла 143
 бис-(Оксиметил)-м-карборан 854
 бис-(Оксиметил)-о-карборан 854
 Оксираны 421
 Оксигиролы 446
 — полимеры 446
 бис-(4-Оксифенил)-о-карборан 854
 бис-(4-Оксифенил)метан 846
 2,2-бис-(4-Оксифенил)пропан 847, 848
 Оксидцеллюлоза 155
 Оксизилцеллюлоза 447
 Оксоль 476
 n-Октадецилметакрилат 181
 Октилдециладипинат 623
 n-Октилметакрилат 181
 Олеиновая кислота 140, 141
 Олефины 449, 453
 — полимеризация 449
 — полимеры 453
 Олигоамиды 727
 Олигомеризация 461
 Олигомеры 457, 101
 Олигоэфиракрилаты 468
 Олифы 474
 Оловоорганические полимеры 477
 Омыления число 480
 Омыления эквивалент 480
 Опалесценция 498
 — критическая 125
 Оптическая активность 503
 Оптическая анизотропия 496
 Оптическая микроскопия полимеров 481
 Оптическая поляризуемость 495, 496
 Оптическая чистота 485
 Оптически активные полимеры 484
 Оптически постоянные макромолекулы 496
 — — — упруго растянутой сетки 497
 Оптические свойства полимеров 494
 Органическое стекло 504, 30, 206, 912, 962
 Органоалкоксисиланы 306
 Органоаминосиланы 306
 Органоволокно 510
 Органогетинакс 513
 Органозоли 543
 Органосилазаны 306
 Органоацилосиланы 306
 Органохлоркремнийгидриды 302
 Органохлорсиланы 302, 303, 306, 309
 Органоциклосилоксаны 309
 Ориентационная вытяжка 516
 Ориентированное состояние полимеров 515, 236
 Орлон — см. Полиакрилонитрильные волокна, а также 347
 Ортоволаки 528
 Ортомономерные полимерные материалы 528
 Осадительная ванна — см. Формование химических волокон
 Осадительная поликонденсация 870
 Осометрия полимеров 531
 Отбелка химических волокон 539
 Отвердители 533
 Отверждение 535, 473, 533
 Отделка покрытий 24, 27
 — химических волокон 538

П

Павлилит 688
 Паир MS 826
 Пальмитиновая кислота 140, 141
 Пальмитолеиновая кислота 139, 141
 Парафины 493
 Параформ 1005
 Парадианоген 995
 Парилен С 873
 Парилен N 873
 Пасты полимерные 541, 555
 — уплотнительные 941

Пачки 546, 322, 323
 Пектаты 548
 Пектинаты 548
 Пектиновые вещества 548
 Пектины 548
 Пектинэстеразы 548
 Пектовая кислота 548
 Пеларгонлактам 31
 Пенлайт 852
 Пеногасители 42
 Пеногерметики 562, 564
 Пенопласты 549, 562, 564, 913, 947, 954
 Пенополивинилхлорид 555, 969
 Пенополиолефины 559
 Пенополиорганосилоксаны 561
 Пенополистирол 564, 954, 969
 Пенополиуретаны 567, 918, 947, 969
 Пенополиэтилен 560
 Пенофенопласты 570
 Пеноэласт 556, 559
 Пенооксиды 573
 Пентадиен-1,3 — см. Пиперилен
 Пентапласт 575, 921
 Пентафталева олифа 476, 477
 Пентафталевае лаки и эмали — см. Алкидные лаки и эмали (т. 1)
 Пентафталевае смолы — см. Алкидные смолы (т. 1)
 Пентозаны 577
 Пентон — см. Пентапласт
 Первичная структура макромолекулы 102, 106, 119
 Передача цепи при полимеризации 578, 887
 — — — с разрывом 580
 Переработка пластических масс 582
 Перезертификация масел 141
 Перилловое масло 139
 Перлон — см. Полиамидные волокна
 Перлон Н 813
 Перлон Т 812
 Пермаплекс 177
 Персистентная длина макромолекул 112, 124
 Перспекс 209
 Перхлорвиниловые лаки и эмали 588, 27
 Перхлорвиниловые смолы 590, 802
 Печать на полимерах 594
 Пиатер 259
 Пивиацид 802
 Пигменты лакокрасочных материалов 597, 9, 146, 147, 341
 Пиолоформ В 783
 Пиолоформ F 799
 α-Пиперидон 31
 Пиперилен 603
 — полимеры 603
 Пипериленовый каучук — см. Пиперилен, полимеры
 Пиридин 439
 — полимер 606
 2-Пиридинметакрилат 751
 Пироксилон 377, 379
 α-Пирролидон 31
 Пирроны — см. Поли(аролен-бис-бензимидазолы), а также 765
 Плавления температура 607
 Плазмозаменители 931
 Пластазот 561
 Пластигели 543
 Пластизоли — см. Пасты полимерные
 Пластикат 609, 926
 — пленочный 808
 Пластикация каучуков 614, 246
 — пластмасс 617
 Пластики — см. Пластические массы
 Пластики металлонаполненные 194
 — с полым наполнителем 617, 549
 Пластикаторы 620, 10
 Пластикационная вытяжка химических волокон 538
 Пластикация полимеров 627
 Пластические массы 633
 — — — металлизированные 191
 Пластичность полимеров 232, 640
 Пластмассы — см. Пластические массы
 Пластограф Брабендера — см. Брабендера пластограф (т. 1)
 Пластометры — см. Пласто-эластические свойства
 Пласто-эластические свойства 640
 Пластомеры — см. Олигомеры
 Плексиглас 209
 Плексигум 209
 Плексидур 209
 Пленка ЛМ 828
 Пленка из нитратов целлюлозы 378
 Пленки из оксизилцеллюлозы 448
 — из поликарбонатов 849

- полиамидные 732
 — поливинилиденхлоридные 784
 — поливинилхлоридные 807
 — полиимидные 826
 — полимерные 645, 198, 947, 949, 951, 952
 Пленкообразование 11
 — при микрокапсулировании 247
 Пленкообразующие вещества 652, 9, 138
 Пленочный винилпласт 808
 Пленочный пластикат 808
 Плуродаты 668
 Плуороники 668
 Пневмоформование 657
 Поверхностно-активные вещества 663, 10, 42, 266
 Податливость полимеров 678, 530, 689
 Подвулканизация 679
 Подсолнечное масло 439
 Покровные слои лакокрасочных покрытий 13
 Покрытия для полов полимерные 683, 959
 Поливинит 613
 Получать полимеров 689, 233
 Полиазпорфины 691
 Полиазины 693, 995
 Полиазоарилениферроцен 997
 Полиазоарилены 995
 Полиакриламид — см. Акриламид, полимеры (т. 1)
 Полиакрилатный латекс 55
 Полиакрилаты — см. Акрилаты, полимеры (т. 1), а также 81, 82, 507, 891, 921
 Полиакриловая кислота — см. Акриловая кислота, полимеры (т. 1)
 Полиакриловые клеи 695
 Полиакриловые лаки и эмали 698
 Полиакрилонитрил — см. Акрилонитрил, полимеры (т. 1)
 Полиакрилонитрильные волокна 702, 345, 347
 Полиакролеин — см. Акролеин, полимеры (т. 1)
 Полиалкиленарилены 707
 Полиалкиленарилы — см. Полиалкиленарилены
 Полиалкиленгликольмалеинаты 710
 Полиалкиленгликольфумараты 710
 Полиалкиленсульфиды 718
 Полиалкиленсульфоны 721
 Полиалломеры 454, 455
 Полиамид-6 649, 651, 731, 733, 737, 740
 Полиамид-6,6 — см. Полигексаметилендишпанид, а также 607, 733, 740
 Полиамид-6,8 30, 813
 Полиамид-6,10 — см. Полигексаметиленсебацинамид, а также 731, 740
 Полиамид-11 733
 Полиамид-12 — см. Полидодеканамид, а также 731, 733
 Полиамидирование 737, 859
 Полиамидное волокно 345, 347
 Полиамидные клеи 727
 Полиамидные моноволокна 301
 Полиамидные пластмассы 729
 Полиамидные пленки 732, 949
 Полиамидоарилаты 736
 Полиамидокислоты 771, 829, 832, 833
 Поли-*бис*-(*п*-амидофенилен)-метилена-нгидрид] 753
 Полиамидоэфир 735
 — карборансодержащие 855
 Полиамиды 736, 625, 919, 921, 925, 926
 — литье под давлением 81, 82
 — угольной кислоты — см. Полимо-
 чевины
 Поли-*п*-аминостирол 437
 Полиаминотриазолы — см. Политриазолы
 Полиамины 747
 Полиангидриды 752
 Полиангидризация 752
 Полиарилаты 755
 Полиариленалкилены — см. Полиалки-
 ленарилены
 Полиариленаминоквиноны 995
 Полиариленацетилены 993
 Полиариленивинилены 993
 Полиариленипиразолы 995
 Полиариленисульфоны 760
 Полиарилены 999
 Поли(аролен-*бис*-бензимидазолы) 764
 Полиаценафтилен — см. Аценафтилен, по-
 лимеры (т. 1)
 Полиацены 64, 993
 Полиацетали 891
 Полиацетальдегид — см. Ацетальдегид,
 полимеры (т. 1)
 Полиацетилен — см. Ацетилен, полимеры
 (т. 1), а также 993
 Полиацетоксиметилен 783
 Поли-*у*-бензил-L-глутамат 111
 Поли-N-бензилдипениламины 778
 Полибензилметакрилат 182, 184
 Полибензимидазолы 767
 Полибензимидазопирролоны 765
 Полибензоксазионы 771
 Полибензоксазолы 772
 Полибензонитрил 993
 Полибензотриазолы 775
 Полибитиазолы — см. *Политиазолы*
 Полибутадие — см. Бутадиен, полимеры,
 Бутадиеновые каучуки (т. 1), а также
 58, 65, 891
 Полибутен — см. Бутен, полимеры (т. 1),
 а также 457
 Поли-N-бутиллизотионат 111
 Поли-N-бутилмалеинимид 64
 Поли-*изо*-бутилметакрилат 182, 183, 184
 Поли-*н*-бутилметакрилат 182, 183, 184
 Поли-*трет*-бутилметакрилат 182
 Поливиниламины 778
 Поливинилантрацены — см. Винилантра-
 цен, полимеры (т. 1)
 Поливинилантетилен — см. Антетилен поли-
 винилового спирта (т. 1)
 Поливинилацетальные лаки и эмали 779
 Поливинилацетат — см. Винилацетат, по-
 лимеры (т. 1), а также 625, 792, 891
 Поливинилацетатные краски — см. *Эмуль-
 сионные краски*
 Поливинилацетатный латекс 55
 Поливинилбензойная кислота — см. Ви-
 нилбензойная кислота, полимеры (т. 1)
 Поливинилбромид — см. Винилбромид,
 полимеры (т. 1)
 Поливинилбутираль 781, 780
 Поливинилбутиральные лаки и эмали 780
 Поливинилиденхлоридный латекс 55
 Поли-4-винил-4',4'-*бис*-(диметиламино)-
 трифенилкарбинол 437
 Поли-4-винил-2',5'-диоксифенил 437
 Поли-4-винил-2',5'-диоксифенилсульфон
 437
 Поливинил(2',5'-диоксифенил)сульфон 437
 Поливинилдифенил — см. Винилдифенил,
 полимеры (т. 1)
 Поливинилдициклопентанол 783
 Поливинилкарбонат — см. Винилкарбо-
 нат, полимеры (т. 1)
 Поливинилпирриды 995
 Поливинилены 993
 Поливинилиденфторид — см. Винилиден-
 фторид, полимеры (т. 1), а также 407
 Поливинилиденхлорид — см. Винилиден-
 хлорид, полимеры (т. 1), а также 194,
 407, 625
 Поливинилиденхлоридные пленки 784
 Поливинилиденцианид — см. Винилиден-
 цианид, полимеры (т. 1)
 Поли-6-винилизация 437
 Поливинилимидазолы — см. Винилимид-
 азолы, полимеры (т. 1)
 Поливинилимиды — см. Винилимиды, по-
 лимеры (т. 1)
 Поли-6-винилидиурбин 437, 440
 Поли(6-винилиндол-3)-(тионафен-2)ин-
 дидо 437
 Поливинилкарбазол — см. Винилкарба-
 зол, полимеры (т. 1)
 Поливинилкетоны — см. Винилкетоны,
 полимеры (т. 1)
 Поли-2-винил-N-метилпирридон 440
 Поливинилнафталин — см. Винилнафта-
 лин, полимеры (т. 1)
 Поливинилловые эфиры — см. Виниловые
 эфиры простые, полимеры, Виниловые
 эфиры сложные, полимеры (т. 1)
 Поливиниловый спирт 787, 407, 437, 649,
 651, 934
 Поливинилоны 784
 Поливинилпирриды — см. Винилпирри-
 дин, полимеры (т. 1)
 Поливинилпирролоидон — см. Винилпир-
 ролидон, полимеры (т. 1)
 Поливинилспиртовые волокна 792
 Поливинилстеарат — см. Винилстеарат,
 полимеры (т. 1)
 Поливинилсульфогидрид — см. Винил-
 сульфогидрид, полимеры (т. 1)
 Поливинилсульфохлорид — см. Винил-
 сульфохлорид, полимеры (т. 1)
 Поливинилтиол 437
 Поливинилтолуол — см. *Стирол, произ-
 водных полимеры*
 Поли-2-винилфентиазин 437
 Поливинилфлуорен — см. Винилфлюо-
 рен, полимеры (т. 1)
 Поливинилформальевые лаки 779
 Поливинилформаль 798
 Поливинилфторид — см. Винилфторид,
 полимеры (т. 1), а также 407, 649, 651
 Поливинилфуран — см. Винилфуран, по-
 лимеры (т. 1)
 Поливинилхлорид — см. Винилхлорид,
 полимеры (т. 1), а также 81, 82, 193,
 407, 590, 609, 625, 802, 891, 918, 921,
 925, 928, 955
 Поливинилхлоридные волокна 799
 Поливинилхлоридные пластизолы 542
 Поливинилхлоридные пластмассы 803
 Поливинилхлоридные пленки 807, 649
 949
 Поливинилхлоридный латекс 49, 55
 Поливинилхлоридный линолеум 684, 687
 Поливинилциклоалканы — см. Винил-
 циклоалканы, полимеры (т. 1)
 Поливинилциклогексан — см. Винилцик-
 лоалканы, полимеры (т. 1)
 Поливинилциклопентан — см. Винилцик-
 лоалканы, полимеры (т. 1)
 Поливинилциклопропан — см. Винилцик-
 лоалканы, полимеры (т. 1)
 Полигалактуроназы 548
 Поли-*н*-гексадецилметакрилат 182, 183, 184
 Полигексаметиленадипинамид 810, 725,
 727, 741
 Полигексаметиленсебацинамид 812, 727,
 731, 741
 Поли-*н*-гексилметакрилат 182, 184
 Полигерман 366
 Полигидразиды 813
 Полигидрохинон 437
 Полигидрохинондиоксин 437
 Полигидрохинониметилен 437
 Полигидрохиноноксид 437
 Полигидрохиносульфид 440
 Полигидрохинонфтазин 437
 Полигидрохинонтетраоксин 437
 Полигидрохинонфендиоксифтазин 437
 Полигликолид 814, 156
 Полиглицидилметакрилат 182
 Полиглюкин 932
 Полиграфические краски 815, 597
 Полидиалкил(арил)станилены 477
 Поли-N-диалкилвиниламины 778
 Полидекаметиленоочевина 1012
 Поли-*н*-децилметакрилат 182
 Поли-N-диметилвиниламины 778, 779
 Полидиметилсилоксан 111
 Поли-2,6-диметил-*п*-фениленоксид 818
 Поли-2,5-диоксиксилилен 437
 Поли-3,4-диоксистирил 437
 Поли-ди(с)-фениленфениленгидрохинон 440
 Полидифенилбутадие-1,3 65
 Полидифенилендиоксин 437
 Поли-4,4'-дифенилфталандигрид 753
 Поли(дихлор-*п*-ксилен) 872
 Поли-3,3-дихлорметиленсалицилбутан 422
 Полидихлорфосфазен — см. Полифосф-
 нитрилхлорид
 Полидиэтиленгликоль-*бис*-амилкарбонат
 507
 Полидодеканамид 821, 727, 731
 Поли-*н*-додецилметакрилат 182, 184
 Полиены — см. Поливинилены
 Полиизооборнилметакрилат 182
 Полиизобутилен — см. Изобутилен, поли-
 мер (т. 1), а также 53, 891
 Поли-N-изобутилмалеинимид 111
 Полиизопрен — см. Изопрен, полимеры,
 Изопреновые каучуки (т. 1), а также
 891
 Полизопрен, гидрохлорид 649
 3,4-Полизопрен 65
 1,4-*цис*-Полизопрен
 — латекс 55
 Полиизоцианаты — см. Изоцианаты, поли-
 мер (т. 1), а также 124
 Полилид 997
 Полиимидазолы 824
 Полиимидные волокна — см. *Термостой-
 кие волокна*
 Полиимидные клеи 825
 Полиимидные пленки 826, 239
 Полиимидоамиды 828
 Полиимидоэфир 830
 Полиимиды 831
 Полииндидо 437, 995
 Полиионы 99
 Поли-*ε*-капроамид — см. Капролактан,
 полимеры (т. 1), а также 725, 731, 741
 Поликапролактан — см. Капролактан,
 полимеры (т. 1), а также 239
 Поликарбамиды — см. Полимо-
 чевины
 Поликарбодимиды 839

- Поликарбонаты 840, 81, 82, 221, 222, 507, 649, 651, 919, 921, 926, 927
 Поликонденсация 855, 297
 — в расплаве 865
 — в растворе 866
 — межфазная 164
 — на границе раздела жидкость — газ 166
 — на границе раздела фаз 254
 Поликоординация — см. Координационные полимеры (т. 1), а также 859
 Поликот 1016
 Поли-*n*-ксилилены 871
 Поликумулен 993
 Поли- β -лактамы 725
 Полилактид 873
 Полилактоны 38
 Полилактаты 710
 Полималенимид — см. Имиды непредельных кислот, полимеры (т. 1)
 Полималеиновая кислота 137
 Полималеиновый ангидрид 136
 Полимераналогичные превращения 874, 277
 Полимербетон 882
 Полимергомологи 883
 Полимеризация степень 103
 Полимеризация
 — обрыв цепи 405
 — передача цепи 578
 — в блоке — см. Полимеризация в массе
 — в массе 893, 891
 — в растворе 901, 891
 — в эмульсии — см. Эмульсионная полимеризация
 Полимерцемент 907
 Полимеры 909
 — в авиационной 909
 — в автомобилестроении 917
 — в машиностроении 920
 — в медицине 924
 — в пищевой промышленности 936
 — в радиоэлектронике 943
 — в сельском и водном хозяйстве 949
 — в строительстве 958
 — в судостроении 965
 — в электротехнике 973
 — на железнодорожном транспорте 981
 Полимеры с длинноцепными ветвлениями 107
 — с короткоцепными ветвлениями 107
 — со сдвоенной цепью — см. Лестничные полимеры
 — с регулярной линейной сеткой — см. Лестничные полимеры
 — с системой сопряжения 989
 — элементов VI группы 366
 Полиметакриламид 179
 Полиметакрилаты — см. Метакрилаты, полимеры, а также 82
 Полиметакриловая кислота — см. Метакриловая кислота, полимеры
 Полиметакрилонитрил — см. Метакрилонитрил, полимеры
 Полиметакролеин — см. Метакролеин, полимеры
 Полиметаллилловый спирт 191
 Полиметилакрилат 201
 Полиметилбутен — см. 3-Метилбутен-1, полимеры
 Поли-3-метилбутен-1 202
 Поли-2-метил-5-винил-N-бутилпиридинбромид 111
 Поли-(S)-4-метилгексен-1 493
 Поли-(S)-5-метилгептен-1 493
 Полиметилен — см. Этилен, полимеры
 Полиметиленоксид 1003
 Полиметилметакрилат — см. Метилметакрилат, полимеры, а также 124, 194, 205, 221, 222, 229, 239, 407, 506, 507, 919, 925, 927
 Полиметилметакрилат атактический 111
 Поли-(S)-6-метилоктен-1 493
 Полиметилпентен — см. 4-Метилпентен-1, полимеры
 Поли-(S)-3-метилпентен-1 493
 Поли-4-метилпентен-1 209
 Поли- α -метилстирол — см. Стирол, производных полимеры
 Полиметины — см. Поливинилены
 Поли(монобром-*n*-ксилилен) 872
 Поли(монометил-*n*-ксилилен) 872
 Поли(монохлор-*n*-ксилилен) 872
 Поли(моноциан-*n*-ксилилен) 872
 Полиморфизм полимеров 1009
 Полимолекулы 1010
 Полинафтоиленаминогидрохион 437
 Поли(нафтоилен-*bis*-бензимидазобензофенантролин) 58
 Поли(нафтоилен-*bis*-бензимидазолы) 765
 Полинитрилы — см. Нитрилы, полимеры
 Полино 1016
 Полинозные волокна 1013
 Полинонаметиленочевина 1012
 Полиокс 430
 Полиоксациклобутан 422
 Полиоксигерман 366
 2-Полиоксиметилен 1005
 Полиоксистеролы 446
 Поли-[*bis*-(*n*-оксифенилен)угриметиленангидрид] 753
 Полиоксигетиленадикамида 667
 Полиоксигетиленовые эфиры 666, 667
 Поли-*n*-октадецилметакрилат 184
 Полиоктаметиленагидрид 753
 Поли-*n*-октилметакрилат 182, 183, 184
 Поли- α -олефины 493
 Полиорганосилоксаны — см. Кремнийорганические полимеры (т. 1), а также 307, 925
 Полиорганостанносилоксаны 478
 Полиорганостаннооксаны 478
 Полиорганостаннометаллоксаны 479
 Полипеларгонамид 725
 Полипентамер 454, 455
 Полипиррилены 604
 Полипирозолохион 440
 Полипиридин — см. Пиридин, полимер, а также 993, 995
 Полипиримидин 58
 Полипиримидинилхлорид 997
 Полипирролидонамид 725, 727
 Полипирролизины — см. Полизапорфины
 Полипропилен
 — литье под давлением 81, 82
 — механическая обработка 221, 222
 — надмолекулярная структура 268, 321
 — плавления параметры 607
 — получение 891
 — применение 919, 921, 925, 926, 927
 — свойства 456
 Полипропиленовые пленки 649, 651
 Полипропиленоксид 422, 607
 Поли-*n*-пропилметакрилат 182, 183
 Поли- β -пропилактон 38
 Полирование лакокрасочных покрытий 24
 — пластмасс 227
 Поли-N-салицилиденвиниламин 778
 Полисар Тактин 333
 Полиселен 367
 Полисера 367
 Полиспирогеталь 58
 Полистирол
 — кислородный индекс 407
 — лакокрасочные покрытия на нем 30
 — литье под давлением 80, 81
 — механическая обработка 229
 — механические характеристики 194, 239, 241
 — плавления параметры 607
 — пластификаторы 625
 — получение 891
 — преломления показатель 507
 — применение 921, 925, 926, 928
 — структурные характеристики 64
 Полистирол атактический 111
 Полистирольные компаунды 946
 Полистирольные пленки 649, 651
 Полистирольный латекс 49, 55
 Полисульфоны 763
 Полителлур 367
 Политетрагидрофуран 422
 Поли-*n*-тетрадецилметакрилат 182
 Политетраметиленагидрид 753
 Политетрафторэтилен
 — огнестойкость 407
 — применение 919, 925
 — порошкообразный 345
 Политетрафторэтиленовые пленки 649, 651
 Политиоиндиго 437
 Поли-*n*-тиолирол 437
 Поли(*n*-тиометил)стирол 437
 Полиундеканамид 725, 727, 741
 Полиуретановые компаунды 946
 Полиуретановые лаки и эмали 27
 Полиуретаны 625, 918
 Полифениленаминогидрохион 437
 Поли-*m*-фениленангидрид 753
 Поли-*n*-фениленангидрид 753
 Полифениленизоксазолы 995
 Поли-*m*-фениленизофталамид 741
 Полифениленоксадиазолы 995
 Полифениленоксид 407
 Поли-*n*-фенилены 999
 Полифенилметакрилат 182
 Полиферроцилен 997
 Полиформальдегид — см. Полиметилен-оксид, а также 81, 82, 607, 921
 — плавления параметры 607
 Полифосфонитрилхлорид 368, 997
 Полифосфорная кислота 370
 Полифталоциания металлосодержащий 997
 Полифумараты 710
 Поли-N-фурфуриленвиниламин 778
 Полихинолин 993
 Полихлоргерман 366
 Поли-[3,3-*bis*-(хлорметил)оксетан] — см. Пентапласт
 Поли(*n*-хлорметил)стирол 440
 Полихлоргексилметакрилат 182, 184
 Полициклоконденсация 857
 Полициклопентадиен 64, 993
 Полициффовы основания 995
 Полиэлектролиты 105, 111, 123, 131
 Полиэлементовинилы 997
 Полиэнтамид 725, 727, 741
 Полиэтерификация 859
 Полиэтилен 134
 — кислородный индекс 407
 — лакокрасочные покрытия на нем 30
 — литье под давлением 80, 81
 — механическая обработка 221, 222
 — механические характеристики 239
 — плавления параметры 607
 — получение 891
 — применение 919, 921, 925, 926, 927, 928
 — хлорированный 407
 — хлорсульфированный 55, 270
 Полиэтиленгликоли 430
 Полиэтиленгликольдицианат 623
 Полиэтиленгликольсебацат 623
 Полиэтиленовые пленки 649, 651, 949, 952, 955
 Полиэтиленовый латекс 55
 Полиэтиленоксид — см. Окись этилена, полимеры, а также 407, 422, 607
 Полиэтиленсульфид 720
 Полиэтилентерефталат 30, 649, 651
 Полиэтилентерефталатные моноволокна 301
 Поли-[*bis*-(этилен)-*n*-фениленангидрид] 753
 Поли-[*bis*-(этилен)-2,5-фуриленангидрид] 753
 Поли(этил-*n*-ксилилен) 872
 Полиэтилметакрилат 182, 183, 184, 507
 Полиэфиракрилаты — см. Олигоэфиракрилаты
 Полиэфирмалеинаты 710
 Полиэфирная смола 221, 222, 712
 Полиэфирное волокно 347
 Полиэфирные моноволокна 301
 Полиэфирный лак 27
 Полиэфирамидокислоты 830
 Полиэфирсульфоны 761
 Полиэфирфумараты 710
 Полиэфиры 622, 623, 625
 — карборансодержащие 853
 — полустетичные полимеры — см. Блоклестичные полимеры
 Поляризационная микроскопия полимеров 481
 Поляризуемость 495, 496
 Полярные пленки 648
 Помутнения точки 674
 Порозаполнители 25
 Поролоны 570
 Поропласты 549
 Прелл вынужденной высокоэластичности 232
 — прочности 233
 — текучести 232
 Предпластикатор 86
 Предполимеры 459
 Преломления показатель 499, 507
 Пресс трансферный 83, 84
 Прессматериалы 912
 Прессование 584
 — литевое 83
 — резиновых смесей 78
 Привяты ионтовые мембраны 171, 172
 Прозрачность полимеров 498, 949
 Прокладочные материалы 968
 Проксамины 669
 Пролонгаторы 932
 Промывка химических волокон 538
 Пропенкарбоновая-2 кислота — см. Метакриловая кислота
 Пропиленоксид — см. Окись пропилена
 Пропиленсульфид 718
iso-Пропилметакрилат 181, 185
n-Пропилметакрилат 181, 185
n-Пропил-*n*-цианакрилат 698
 β -Пропиолактон 36, 37

Пропионитрил 380
 Пропионы 667
 Пространственно-сетчатые структуры 120, 122, 123
 Протакрил 929
 Протонные кислоты 415
 Протопектины 548
 Прочностные свойства полимеров 233, 239, 530, 630
 Прочность жесткоцепных полимеров 331
 — ориентированных полимеров 526
 Пуассона распределение 291, 295

Р

Радикальная полимеризация 293, 884
 — обрыв цепи 405
 Радиационная стойкость 240
 Разветвленные макромолекулы 101, 107
 Размер макромолекул 116
 Распыление лакокрасочных материалов 17, 18, 19, 20, 26
 — паст полимерных 546
 Рассеяние света 502
 Растворимость полимеров 116
 Растворители лакокрасочных материалов 10
 Растрескивание полимеров 239
 Растяжение полимера 521
 Реактопласты 634, 637
 — литьевое прессование 83
 — литье под давлением 76
 — машины для литья 89
 — механич. обработка 229
 — переработка 585
 — применение 910
 Реакторы вытеснения 895, 900
 — смешения 895, 900, 904
 Ребиндера эффект 240, 675
 Ревертекс Т 40
 Ревертекс стандарт 40
 Ревиль В 783
 Ревиль F 799
 Ревультекс 40
 Регенерация окислительно-восстановительных полимеров 440
 Редокс-иониты 433, 439, 441
 Редокситы — см. Окислительно-восстановительные полимеры
 Редокс-полимеры 432, 435, 442, 443
 Редупликация ДНК полуконсервативная 387
 Резиновая обувь 45
 Резиновые клеи 46
 Резиновые нити 46
 Резиновые перчатки 45, 46
 Резиновые смеси
 — литье под давлением 77
 — машины для литья 89, 90
 — подвулканизация 679
 — пластико-эластические свойства 640
 Резины
 — механич. характеристики 239
 — наполнители 351
 — озоностойкость 412
 — применение 913, 919, 937
 Рейон 347
 Релаксации механической модели 262
 Релин 686, 687
 Релон 727
 Релсин 727
 Ренофлекс 593
 Реополитглиоин 932
 Рестичел 567
 Рефракция молекулярная 495
 Рибонуклеиновые кислоты (РНК) 150, 151, 382
 Рибосомная РНК 389
 Ригидоли 543
 Рильсан А 824
 Рильсан 727
 Рицинолевая кислота 139, 141
 Ровиль 802
 Ровиналь В 783
 Ровиналь F 799
 Родиа-найлон 727
 Родестер 718
 Рост цепи 887, 890
 Ротационное формирование 546
 Роулинсона Θ_2 -точка 116
 Рутил 147
 Руфмейт 567

С

Сажа белая 341, 351
 — газовая 345
 — как наполнитель резин 351
 — как пигмент 147, 599

Сажемаслонаполненные каучуки 335, 336
 Саженаполненные каучуки 335, 336
 Салициловая кислота 681, 682
 Самикон М 613
 Сантогард РVI 681
 Сантофоум 567
 Санфоум 561
 Саран 787, 802
 Сверление пластмасс 226
 Сверхсопряжение 124
 Светопропускание 498, 499
 Светостойкость пигментов 603
 Себацинаты 623, 626
 Сегментальная анизотропия 112, 124
 Седжицелл 155
 Селемион 177
 Селлобонд 718
 Серум 39, 51
 Серые пигменты 599
 Сеточная модель строения полимеров 517
 Сетчатые макромолекулы 109
 Сидонур 316
 Сизаль 345, 347
 Сиккативы 10
 Сикрон 613
 Силаноли 306
 Силастик 564
 Силен 357
 Силикондисульфид 369
 Силтег 357
 Синдиотактические полимеры 102, 107
 Синие пигменты 599
 Синтактические пены — см. Пластики с полым наполнителем
 Синтез белка 394, 395
 — ДНК 395, 396
 — линейных сополимеров 277
 — нуклеиновых кислот 396
 — привитых сополимеров 275
 Снорчинг — см. Подвулканизация
 Слюда 341, 345
 Слюдотерм 977
 Совиден 802
 Совиолы — см. Сольвары
 Соевое масло 139
 — — — эпоксидированное 623, 625
 Соли АГ 811
 Солпрен 334
 Сольвары 789
 Сольвигерм 593
 Солюбилизация 674
 Сополиамиды 728
 Сополиконденсация 857
 Сополимеризация 884, 889
 Сополимеры 100, 104, 105
 Сорбланит 567
 Сотопласты 913
 Софтлон 561
 Спандекс 157
 Спектрополяриметрия 492
 Спираль — клубок переход 127, 130
 Спиральная конформация 111
 Спиральная упорядоченность 120
 Спиropолимеры 57, 58, 107
 Стайнаст 620
 Стальные волокна 347
 Старение полимеров 239
 Статистический клубок 103, 111, 113, 114
 Стационарности принцип 888
 Стеариновая кислота 140, 141
 Стеклование полимеров 628
 Стеклообразное состояние полимеров 234, 237
 Стеклопластик 30, 769, 909, 910, 919, 921, 949, 962, 965, 966
 Стеклопластик СВAM 239
 Стеклотекстолит 229, 272
 Стеклоное волокно 345, 347
 Стереорегулярная макромолекула 102
 Стереорегулярность 107, 109
 Стереон 334
 Стереорегулярности степень 102
 Стереорегулярность 237
 Стереоселективная полимеризация 489
 Стереоспецифические процессы 490
 Стереоселективная полимеризация 489
 Стилон 727
 Стирол 456
 Стирол-бутадиеновый латекс 49, 55
 Стиролизированные масла 144
 Стиромуль 567
 Стиропор 567
 Стиросел 567
 Стирофоум 567
 Струйное формирование 76
 Структура макромолекулы 101, 106, 112, 119, 120, 121, 122, 132
 — надмолекулярная 518, 526
 Структурные переходы 124, 127, 129
 Ступенчатый синтез олигомеров 465

Сульфан 369
 Сульфидолиз полимеров 403
 Суспензионная полимеризация 892
 Сутрон 812
 Сушка покрытий 22, 23, 26, 27
 — химических волокон 540
 Сферолит 321, 323
 «Сшивки» между макромолекулами 277
 Шитые макромолекулы 101

Т

Тактичность 102, 108
 Талловое масло 139
 Тальк 341, 345
 Танга распределение 291
 Тангенс угла механических потерь 281
 Тафтинг-ковры 375
 Твердость полимеров 233
 Твердофазная полимеризация 892
 Тевирон 802
 Тейнохимический принцип 131
 Текстолит
 — лакокрасочные покрытия по нему 30
 — механич. обработка 222, 229
 — огнестойкость 407
 Текучесть полимеров 233, 628
 Теломеризация 461, 579, 888
 Теплостойкость полимеров 240
 Тергиталы 668
 Термические свойства ориентированных полимеров 527
 Термодинамика структурных переходов в макромолекулах 124
 Термокаталитическое силилирование 304
 Термообработка химических волокон 540
 Термопластичный органолоконит 512
 Термопласты 584, 634, 636
 — литье под давлением 79
 — машины для литья 859
 — механич. обработка 22
 — переработка 585
 — применение 912
 Терморезистивный органолоконит 510
 Терморегулирующие лакокрасочные покрытия 916
 Термостойкость полимеров 241
 Термоэластопласты 237
 Тетрагидропиран 414
 Тетрагидрофуран 414
 Тетрагидрофурфуролеат 623
n-Тетрадецилметакрилат 181
 Тетраоксан 1004
 Тетроники 669
 Тираны — см. Алкиленсульфиды
 Тирасопронные лаки и эмали 11, 13
 Тилоза 215
 Тиснение горячее 194
 — красочной или металлизированной пленкой 596
 Токолит 379
 Тоуфлон 852
 Транскрипция РНК 387
 Транслокация 395
 Трансляция (белковый синтез) 395
 Транспортная РНК 389
 Трансферное прессование — см. Литьевое прессование
 Трансферные цилиндры 85
 Трубае — Дюкло правило 671
 Третья структура 119, 120, 132
 Трехмерные полимеры 370
 Триалкилксониевые соли 415
 Трибензоатцеллолоза 111
 Трибутилфосфат 623
 Трикрезилфосфат 623, 625
 Триметилхлорсилан 308
 Трицитроцеллолоза 111
 Трюоксан 1004
 Триоктилтримеллитат 623
 Трифенилфосфат 623, 625
 Трифенилхлорсилан 308
 Трифторацетонитрил 380
 γ -Трифторпропилтрихлорсилан 308
 Трихлормеламин 681
 Трихлорсилан 308
 Три-(2-этилгексил)фосфат 623
 Триэтилглицоль-ди-(2-этилбутират) 623
 Триэтилглицоль-ди-(2-этилгексоат) 623
 Тривидур 593
 Тривопрон 558, 559
 Тривоколлаген 111
 Трубы из полимерных материалов 956, 957, 964
 Тунговое масло 139

— лакокрасочные покрытия по нему 30
— механич. обработка 221, 222, 229
— применение 926, 927

Фторопласты
— получение 891
— применение 921
Фторсодержащий латекс 55
Фторензилы 664, 670, 676
Фумаровая кислота 137
— сополимеры 187
Фурилметакрилат 181

У, Ф

Углеродные волокна 345, 347
Углеродопласты 911
Ударная вязкость 233
Укрывистость пигментов 598
Ультразвук, облучение растворов полимеров 246

Ундекан 727
Ундеканлактам 31
Упаковочные материалы 938, 954
Упаковочные пленки 647
Уплотнительные материалы 967
Уплотнительные пасты 941
Упрочнение полимеров 330
— эластомеров 330
Упруговязкие полимерные жидкости 233
Упругость полимеров 231
Урак резин 316
Уретановые масла 144
Урилон 1013
Усадка полимеров 640
— после литья 80, 82
Усталостная прочность 233
«Узусь» 347
Фазовые состояния полимеров 323
Фактисы 627
Фафф 259
Фенеклон 573
Фенилдихлорсилан 308
Фенилметакрилат 181, 185
Фенилтрихлорсилан 308
Фенилхлорсиланы 303
Фенодюр 573
Фенолиз полимеров 402
Фенолит 573
Феноло-формальдегидная смола 239
Феноло-формальдегидный гетинакс 193
Фенопласты 229, 919, 921, 989
Ферроцен 437, 439
Фестопас 316
Фибриллы 524, 525
Фибриллярная структура 322
Фибровиль 802
Фи-ви 558, 559
Фиталак 316
Флори параметр 117
Флори принцип 298, 875
Флори распределение 291, 294, 295
Фоамекс 570
Формадур 779, 799
Формасет 316
Формвар 799
Формекс 779
Формование
— вакуум- 583
— контактное 966
— масштабное 551
— пневмо- 657
— ротационное 546
— химических волокон 702, 723
Формоустойчивость химических волокон 540
Формтеналь 779
Форполимеры 459
Фосфатирование 16
Фотоупругость полимеров 504
Фракционирование олигомеров 460
Фрезерование пластмасс 226
Фреоны 574
Фрикционные свойства полимеров 233
Фталаты 621, 623, 626
Фталевый ангидрид 681, 682
Фторволокон 347
Фторкаучук 407

Х, Ц, Ч, Ш

Хайпалон 270
Хайсил 357
Характеристическая вязкость 112
Хемилюминесценция 502
Хи этилен С 561
Хлопковое волокно 345
Хлопковое масло 139
Хлопкоподобные волокна — см. Полинозные волокна
Хлорин 157, 802
Хлорлигнин 69
Хлорметилдиметилхлорсилан 308
Хлорметилдихлорсилан 308
3,3-бис-(Хлорметил)оксетан 575
α,α-бис-(Хлорметил)-β-пропиолактон 36
Хлорметилтрихлорсилан 308
Хлоропреновые латексы 49, 55
Хлоропреновые каучуки 616, 632
Хлорпарафины 623
Хлорфенилтрихлорсилан 308
Хостаформ С 1009
Хрупкость полимеров 233
Цветность полимеров 501
Целанол 215
Целкон 1009
Целлозайс 449
Целлофан 649, 928
Целлофас 215
Целлюлоза
— ацетат 625
— ацетобутират 507, 625, 649, 919, 949
— ацетопропионат 649
— диацетат 649
— метиловый эфир 211
— монофенилацетат 111
— нитраты 377, 625
— триацетат 649, 651
— тринитрат 378
— как наполнитель 345
Цетилоксибензойная кислота
— полифенилметакриловый эфир 184
Циакор резин 316
Цианакрилатные клеи 697, 927
Цианобонд-5000 698
β-Цианэтилтрихлорсилан 308
Циклогексилметакрилат 181, 185
N-Циклогексилтиофталимид 681, 682
Циклоолефины
— полимеры 454
Циклоолигомеры 466
Циклополибутadiен 65
Циклополиизопрен 65
Циклосилоксаны 306
Черные пигменты 599
Четвертичная структура макромолекул 119
Шейка 520
Шлифовое уравнение 671
Шлифование лакокрасочных покрытий 24
— пластмасс 227
Шпатлевки 13, 26, 29
Шпредингование 546
Штапельные волокна 157, 795
Шульца распределение 291, 294

Э, Ю

Эарекс 558, 559
Эдифас 215
Экзальтация рефракции 495
Эккосток 620
Эккофлуот 620
Эккофоумз 620
Эксонайт 379
Экструзия полимеров 546, 550, 556, 584, 808
Эластичность 640
Эластомеры
— упрочнение 330
— микрокапсулированные 256
Эластофоум 558, 559
Электрические модели релаксации механической 264
Электроизоляционные пленки 647
Электроионообменники 433
Электрообменники 432
Электростатическая коагуляция 254
Элеостеариновая кислота 139, 141
Элмопласт 316
Эмали — см. Лаки и эмали
Эмали масляные 147
— меламино-формальдегидные 167
— мочевино-формальдегидные 310
— перхлорвиниловые 588
— полиакриловые 698
— поливинилацетальные 779
— поливинилбутиральные 780
Эмульсионная поликонденсация 870
Эмульсионная полимеризация 52, 891
Энант 727
Энантолактам 31
Энергия связи 364, 371
Энергия сопряжения 990
Энтернамид 812
Энтернамид С 813
Эпоксидированные масла 144
Эпоксидированные соединения 421, 623, 625
Эпоксидные клеи 947, 963, 969
Эпоксидные компаунды 946
Эпоксидные смолы 573, 625
Эпоксилы 921
1,2-Эпоксипропан — см. Окись пропилена
Эпоксизтан — см. Окись этилена
Эрозионностойкие лакокрасочные покрытия 916
Эруксовая кислота 139, 141
Этакрил 929
Эталоза 449
Этафоум 561
2-Этилгексилдифенилфосфат 625
2-Этилгексилметакрилат 181
2-Этилгексилэпокситаалат 623
Этилдихлорсилан 308
Этилен
— окись 414, 427
— блоксополимеры 668
— полимеры 427
— сополимер с винилацетатом 649, 651
— сополимер с пропиленом 891
Этиленгликольдиметакрилат 181
Этиленоксид — см. Окись этилена
Этилен-пропиленовые каучуки маслонеполненные 334
Этилен-пропиленовый каучук 928
Этиленсульфид 718
Этилметакрилат 181, 182, 185
Этилтрихлорсилан 308
Этилфталилэтилгликолят 623
Этилхлорсиланы 303
Этилцеллюлоза 625, 649
Этил-α-цианакрилат 698
Этодоурины 667
Этомины 667
Эфирное число 480
Юпилон 852

Энциклопедия Полимеров. Ред. коллегия: В. А. Кабанов
(глав. ред.) [и др.] Т. 2 — М., «Советская Энциклопедия», 1974.
(Энциклопедии. Словари. Справочники).
т. 2. II—III. 1974. 1032 стб. с илл.

Сдано в набор 23/XI 1973 г. Подписано к печати 20/III 1974 г.

Издательство «Советская Энциклопедия». 109817. Москва, Ж-28, Покровский бульвар, д. № 8.

Т-02182. Тираж 35 000 экз. Заказ № 2720. Бумага типографская № 1. Формат бумаги 84×108¹/₁₆. Объем 32,25 физич. п. л.; 54,18 усл. п. л. текста. 93,5 уч.-изд. л. Цена книги 4 р. 40 к.

Московская типография № 2 «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, Москва И-85, Проспект Мира, 105.